

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

NOUVEAUX CATALYSEURS DE MÉTATHÈSE BASÉS SUR DES
PHOSPHINES SULFONATES DE RUTHÉNIUM

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR
OUMAR BASHIR

FÉVRIER 2015

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, le professeur Jérôme Claverie de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour effectuer ma maîtrise en chimie. Sa grande capacité d'écoute, de motivation et son enthousiasme contagieux m'ont permis de me réaliser au sein de ce laboratoire et aussi dans mon projet.

Je tiens également à remercier tout les membres du groupe Claverie, en particulier Jean Christophe Daigle pour ses conseils dans mes débuts, Zhong Weigeng pour sa disponibilité et ses conseils, Basile Commarieu, Jules Nguendia, Souryvanh Nirasay, Alex Cran-Michel, Sylvain Dessureault pour leurs collaborations et les moments agréables passés ensemble.

À Jiaming Zhang, Florian Pierre, Ahmad Al-Shbool: je leur souhaite une bonne continuation dans leurs projets respectifs au sein du groupe.

Un grand merci va à Leanne Ohlund et à Lekha Sleno pour leur patience, leurs conseils, leur disponibilité pour les analyses de spectroscopie de masse; sans elles ce projet ne serait pas à ce niveau aujourd'hui. Je remercie aussi Vladmir Kryuchkov pour les analyses de MS et de GPC. Alexandre Arnold pour sa formation et ses précieux conseils en RMN et Gwanaël Chamoulaud pour son soutien technique avec les appareils de NanoQAM.

Je tiens aussi à remercier le Dr Glenn Yap et son étudiant Gabriel Andrade de l'Université du Delaware pour les analyses en x-ray crystallography pour ces belles images cristallographiques, et aussi Francine Bélanger et Nadezhina Elena de l'Université de Montréal pour les analyses élémentaires.

Je remercie également ma famille et mes ami(e)s pour leur soutien tout au long de ces deux années de maîtrise.

Enfin, je remercie le département de chimie de l'UQAM, le Centre Québécois des Matériaux Fonctionnels (CQMF), le Conseil de Recherche en Science Naturelles et Génie du Canada (CRSNG) et le Fonds de Recherche Québécois sur la Nature et les Technologies (FQRNT) pour leur soutien financier.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	XIII
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I.....	3
ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA MÉTATHÈSE, LES CATALYSEURS DE RUTHÉNIUM ET LES LIGANDS PHOSPHINES SULFONATES	3
1.1 LA MÉTATHÈSE.....	4
1.2 LES DIFFÉRENTES RÉACTIONS DE MÉTATHÈSE.....	4
1.2.1 LA MÉTATHÈSE CROISÉE (CM)	4
1.2.2 LA MÉTATHÈSE PAR FERMETURE DE CYCLE OU “RING CLOSING METATHESIS” (RCM)	5
1.2.3 LA POLYMÉRISATION MÉTATHÉTIQUE PAR OUVERTURE DE CYCLE OU “RING - OPENING METATHESIS POLYMERIZATION” (ROMP).....	6
1.2.4 LA MÉTATHÈSE DE DIÈNE ACYCLIQUE (ADMET)	6
1.3 HISTORIQUE DE LA MÉTATHÈSE	7
1.4 LE MÉCANISME DE LA MÉTATHÈSE	10
1.5 PRINCIPAUX CATALYSEURS DE MÉTATHÈSE BIEN DÉFINIS ..	12
1.5.1 LES CATALYSEURS DE SCHROCK À BASE DE MOLYBDÈNE ET DE TUNGSTÈNE.....	12
1.5.2 LES CATALYSEURS DE GRUBBS.....	13
1.5.3 LE CATALYSEUR D’HOVEYDA-GRUBBS	14

1.6	LES CARBÈNES.....	15
1.6.1	LES DIFFÉRENTES CLASSES DE CARBÈNES	15
1.6.2	LA SYNTHÈSE DES CARBÈNES DE SCHROCK	16
1.6.2.1	SYNTHÈSE DES ALKYLIDÈNES PAR ÉLIMINATION α D'HYDRURE.....	16
1.6.2.2	OUVERTURE DU DIPHÉNYLCYCLOPROPÈNE.....	17
1.6.2.3	ADDITION DE DIAZOALCANES	17
1.6.2.4	SYNTHÈSE DES VINYLIDÈNES	18
1.6.2.5	FORMATION D'UN INDÉNYLIDÈNE À PARTIR D'UN ALCOOL PROPARGYLIQUE.....	19
1.6.2.6	AUTRES VOIES DE SYNTHÈSE DE CARBÈNE.....	21
1.7	QUELQUES AUTRES CATALYSEURS DE MÉTATHÈSE À BASE DE RUTHÉNIUM.....	23
1.7.1	CATALYSEURS HYDROSOLUBLES.....	23
1.7.2	CATALYSEURS SUPPORTÉS	24
1.7.3	CATALYSEURS DE TYPE HOVEYDA-GRUBBS.....	25
1.7.4	CATALYSEURS AYANT DES LIGANDS CHÉLATANTS AUTRES QUE LE CARBÈNE	27
1.7.5	'CATALYSEURS' À 18 ÉLECTRONS.....	30
1.8	LES LIGANDS PHOSPHINES SULFONATES	32
	CHAPITRE II	44
	ARTICLE SCIENTIFIQUE.....	44
2.1	ABSTRACT	45
2.2	INTRODUCTION.....	46
2.3	RESULTS AND DISCUSSIONS	49
2.4	CONCLUSION	60

2.5	EXPERIMENTAL SECTION	61
2.5.1	GENERAL PROCEDURE	61
2.5.2	(PPH ₃)[P(-6-SO ₃ -C ₆ H ₄)(PH) ₂]CL-RU=CH-PH (1A):	61
2.5.3	(PPH ₃)[P(-6-SO ₃ -C ₆ H ₄)(CY) ₂]CL-RU=CH-PH (1B):	62
2.5.4	(PPH ₃)[P(-6-SO ₃ -C ₆ H ₄)(PH)(^T BU)]CL-RU=CH-PH (1C):	63
2.5.5	[P(-6-SO ₃ -C ₆ H ₄)(CY) ₂]CL-RU(=CH-OME-C ₆ H ₄) (2B):	63
2.5.6	[P(-6-SO ₃ -C ₆ H ₄)(PH)(^T BU)]CL-RU(=CH-OME-C ₆ H ₄) (2C):	64
2.5.7	(PPH ₃)[P(-6-SO ₃ -C ₆ H ₄)(PH) ₂]CL-RU=(IND) (3A):	64
2.5.8	[P(-6-SO ₃ -C ₆ H ₄)(PH) ₂] ₂ RU=C=C=CPH ₂ (4A):	65
2.5.9	[P(-6-SO ₃ -C ₆ H ₄)(PH) ₂] ₂ RU=(IND) (5A) :	66
2.5.10	(PCY ₃)[P(-6-SO ₃ -C ₆ H ₄)(PH) ₂]CL ₂ RU=CH-PH (9A):	67
2.5.11	(PCY ₃)[P(-6-SO ₃ -C ₆ H ₄)(CY) ₂]CL ₂ RU=CH-PH (9B):	67
2.5.12	GENERAL PROCEDURE FOR RCM TESTS	68
2.5.13	GENERAL PROCEDURE FOR ROMP TESTS	68
2.5.14	GENERAL PROCEDURE FOR CM TESTS	68
2.6	REFERENCES	70
	CHAPITRE III	74
	SUPPORTING INFORMATION DE L'ARTICLE SCIENTIFIQUE	74
	CONCLUSION ET DISCUSSION GÉNÉRALE	104
	APPENDICE A	106
	BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE	114
	APPENDICE B	116

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1 Exemple de réaction de métathèse entre deux alcènes	4
1.2 Exemple de réaction de CM.....	5
1.3 Exemple de réaction de RCM.....	5
1.4 Exemple de réaction de ROMP.....	6
1.5 Exemple de réaction d'ADMET	6
1.6 Historique de la métathèse	7
1.7 Le procédé SHOP	8
1.8 Mécanisme de métathèse ayant pour intermédiaire un complexe tetraméthylène.....	10
1.9 Mécanisme de métathèse ayant pour intermédiaire un complexe métallacyclopentane.....	10
1.10 Mécanisme de la métathèse	11
1.11 Catalyseur de Schrock	12
1.12 Les catalyseurs de Grubbs I et II	13
1.13 Le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs	14
1.14 Les différentes classes de carbènes.....	15
1.15 Exemple d'élimination α d'hydrure	16
1.16 Ouverture du cyclopropène.....	17
1.17 Formation de carbènes métalliques à partir de diazoalcanes	18

1.18	Équation de la synthèse des vinylidènes	19
1.19	Formation d'un indénylidène à partir d'un alcool propargylique	20
1.20	Catalyseurs indénylidènes C1-C4 de Nolan	20
1.21	Transformation allénylidène – indénylidène	21
1.22	Synthèse de carbène via α -chloro élimination	22
1.23	Préparation d'un catalyseur de métathèse par piégeage d'un carbène instable par CM.....	22
1.24	Catalyseurs solubles dans les solvants protiques	24
1.25	Catalyseur immobilisé sur une résine Merrifield.....	24
1.26	Exemples de catalyseurs Hoveyda-Grubbs contenant des groupements électro-attracteurs.....	25
1.27	Les catalyseurs de Ung et Slugovc	26
1.28	Complexe binaphtolate de Fogg (C14) et catecholates d'Hoveyda (C15 et C16)	27
1.29	Catalyseurs de Chen (C17) et de Binder (C18)	28
1.30	Catalyseurs C19 de Keitz et C20 de Cannon portant un groupe NHC	30
1.31	Catalyseurs de Prühs, Boone et Sanford	31
1.32	Quelques familles de ligands phosphines sulfonates	33
1.33	Configurations possibles des ligands phosphines sulfonates d'après les références de Mecking ^{93,94} , Rieger ⁸⁹ , Clavierie ⁷²	35
2.1	Structure of the P-SO ₃ ligands (0) and Ru alkylidenes (1-5).....	47
2.2	Formation of complex 1 and reactivity with excess P-SO ₃ ligand (yield 1a = 73%, 1b = 48%, 1c = 32%). The greyed structure was not prepared by this	

	route.	49
2.3	Preparation of complexes 2 and 8	50
2.4	Preparation of 3a	51
2.5	Labeled view of 1a, 1b and 3a with 50% probability ellipsoids (hydrogen atoms and solvent molecules omitted)	52
2.6	Preparation of 4a and 5a.	54
2.7	Labeled view of 4a with 50% probability ellipsoids (hydrogen atoms omitted) with selected bond lengths and angles	55
2.8	Phosphine substitution (room temperature, 30 minutes)	56
2.9	RCM and ROMP experiments performed to assess the activity of catalysts 1-3 and 9.....	56
2.10	Comparison of the RCM kinetics of 10 with various catalysts. Conditions: 10 ⁻² = 0.02 M; 1 mol % of catalyst, CDCl ₃ , reflux (¹ H NMR measurements).	60
3.1	¹ H NMR spectrum of catalyst 1a in CDCl ₃	75
3.2	³¹ P{ ¹ H} NMR spectrum of catalyst 1a in CDCl ₃	76
3.3	¹³ C{ ¹ H} NMR spectrum of catalyst 1a in CDCl ₃	77
3.4	Mass spectrum of catalyst 1a (zoom on the parent peak). Top : experimental, bottom: simulated.....	78
3.5	³¹ P{ ¹ H} NMR spectrum of catalyst 1b in CDCl ₃	79
3.6	¹ H NMR spectrum of catalyst 1b in CDCl ₃	80
3.7	¹³ C{ ¹ H} NMR spectrum of catalyst 1b in CDCl ₃	81
3.8	Mass spectrum of catalyst 1b (zoom on the parent peak). Top: experimental, bottom: simulated	82

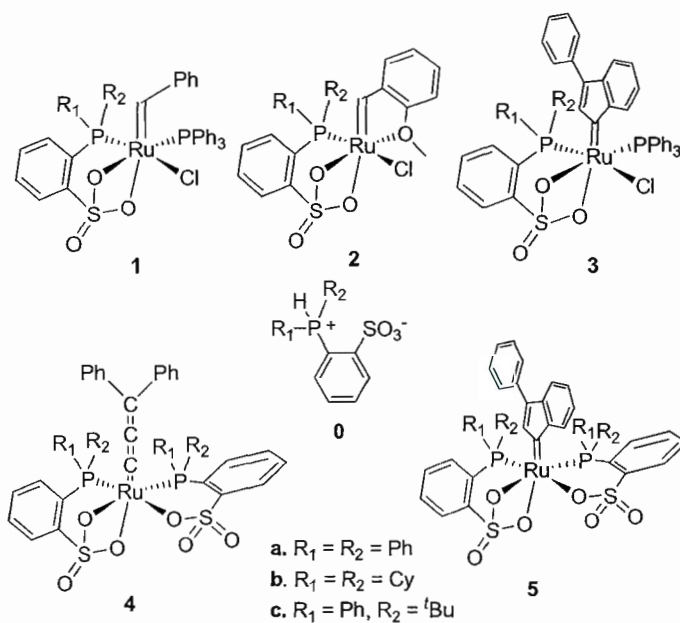
3.9	^1H NMR spectrum of catalyst 2b in $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$	83
3.10	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 2b in acetone (* = trace of ligand 0b oxide).....	84
3.11	Mass spectrum of catalyst 2b (zoom on the parent peak).....	85
3.12	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 3a in CDCl_3	86
3.13	^1H NMR spectrum of catalyst 3a in CDCl_3	87
3.14	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 3a in CDCl_3	88
3.15	Mass spectrum of catalyst 3a (zoom on the parent,.....	89
3.16	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 4a in CDCl_3	90
3.17	^1H NMR spectrum of catalyst 4a in CDCl_3	91
3.18	Mass spectrum of catalyst 4a (zoom on the parent peak).	92
3.19	^1H NMR spectrum of catalyst 5a in CDCl_3	93
3.20	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 5a in CDCl_3 ; * = impurities.....	94
3.21	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 5a in CDCl_3	95
3.22	Mass spectrum of catalyst 5a (zoom on the parent peak).	96
3.23	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 9a in CDCl_3	97
3.24	^1H NMR spectrum of catalyst 9a in CDCl_3	98
3.25	Mass spectrum of catalyst 9a	99
3.26	Arrhenius graph for the interconversion rate (catalyst 4a in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$).....	100
3.27	Arrhenius graph for the interconversion rate (catalyst 5a in CDCl_3).....	100
3.28	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 4a at various temperatures in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$	101
3.29	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 5a at various temperatures in CDCl_3	102

LISTE DES ABBRÉVIATIONS, SIGLES ET ACCRONYMES

ADMET	acyclic diene metathesis
^t Bu	<i>tert</i> -butyle
CM	métathèse croisée ("Cross Metathesis")
COD	cyclooctadiène
COT	cyclooctatétraène
Cy	cyclohexyle
DCM	dichloromethane
Et	éthyle
GPC	chromatographie par permeation de gel
IMes	1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)-imidazol-2-ylidène
IPr	1,3-bis(2,6-diisopropylphényl)-imidazol-2-ylidène
ⁱ Pr	iso-propyle
L	ligand
LUMO	orbitale vide la plus basse
Me	méthyle
MeOH	méthanol
NHC	carbène hétérocyclique
m/z	ratio masse/charge
PDI	indice de polydispersité
Ph	phényle
ppm	partie par million
PR ₃	phosphine tertiaire
Py ou Pyr	pyridine

R	substituant organique
RCM	métathèse par fermeture de cycle ("Ring Closing Metathesis")
RMN	résonance magnétique nucléaire
ROMP	polymérisation par ouverture de cycle
SHOP	Shell higher olefin process
T	température
THF	tétrahydrofurane
TO	turnover
TOF	fréquence de rotation
TON	nombre de rotation
TPPTS	3,3',3''-phosphanetriyltris(benzenesulfonic acid) trisodium salt
UQÀM	Université du Québec à Montréal
UV	ultraviolet

RÉSUMÉ



Les premiers catalyseurs de métathèse à base de ruthénium, dits de première génération, ont été synthétisés dans les années 90 par Grubbs. Ils sont basés sur le motif $Ru(=CHPh)Cl_2(PR_3)_2$. Pour augmenter l'activité et la robustesse de ces catalyseurs, de nombreux travaux ont démontré que l'on peut substituer une des phosphines par un carbène *N*-hétérosubstitué (NHC) et l'autre phosphine par un ligand *L* moins donneur (pyridine, fonction éther, etc...). Peu de travaux existent sur le remplacement des chlorures par d'autres ligands mono anioniques.

Dans ce travail, nous avons préparé des alkylidènes de ruthénium contenant des phosphines sulfonates chélatantes, dans lesquels le sulfonate joue le rôle de ligand mono anionique. Des catalyseurs monophosphines basés sur le modèle de Grubbs (catalyseurs 1 et 3) ou de Hoveyda-Grubbs (catalyseurs 2) ont été préparés, soit en

utilisant la méthode du transfert de diazoalcane (catalyseurs **1** et **2**), soit par un réarrangement de Meyer-Schuster (catalyseur **3**).

De plus, un allénylidène bisphosphine (**4**) a été préparé, en utilisant la stratégie du réarrangement de Meyer-Schuster. En présence d'acide, l'allénylidène se réarrange en indénylidène (**5**).

L'activité en métathèse des complexes **1-3** a été testée pour des réactions de fermeture de cycle, de polymérisation et de métathèse croisée. Ainsi, il a été démontré que le catalyseur **2b** exhibe une activité qui s'approche de celles des catalyseurs de métathèse les plus actifs qui eux portent des ligands NHC. Cette étude a permis de mettre en exergue le rôle unique joué par le ligand sulfonate dans la mise au point de nouveaux catalyseurs de métathèse.

Mots clés : **métathèse, ligands phosphines, ruthénium.**

Introduction

La métathèse des oléfines est l'une des plus importantes réactions découvertes dans les 50 dernières années. Elle a fait l'objet de nombreuses études, qui ont été couronnées par l'octroi du prix Nobel de chimie de 2005 à Robert H Grubbs, Yves Chauvin et Richard Schrock. La métathèse des oléfines est une réaction qui permet d'obtenir de nouvelles liaisons carbone – carbone à partir du clivage de liaisons carbone - carbone existantes en présence d'un catalyseur.

Depuis la découverte de cette réaction, des centaines de catalyseurs ont été synthétisés. Tous suivent le même modèle, c'est-à-dire qu'ils doivent contenir un carbène de Schrock aussi appelé alkylidène, et des ligands stabilisateurs ou déstabilisateurs du métal central (il faut néanmoins noter que dans certains cas, le carbène est généré *in situ*).

La synthèse du premier alkylidène clairement identifié et caractérisé a été effectuée par R. Schrock en 1974. Puisque ce catalyseur est sensible à l'air et à l'humidité,^{1,2} cette découverte s'est traduite par une course vers la recherche de nouveaux catalyseurs plus robustes, plus stables et plus performants. C'est ainsi que les catalyseurs de R. Grubbs de première génération sont apparus en 1996³, puis ceux de deuxième génération en 2000.⁴ Par la suite, le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs qui s'avère être plus stable thermiquement a été synthétisé en 2003.⁵

L'idée initiale qui nous a servi de fil conducteur dans nos recherches était d'intégrer des phosphines sulfonates bidentates dans le design de catalyseurs de métathèse à base de ruthénium et ainsi de comprendre le rôle de ces ligands sachant qu'aucun précédent n'a été rapporté dans la littérature.

Le groupe de recherche Claverie a exploité ces phosphines pour la synthèse de catalyseurs de polymérisation (de type insertion) à base de palladium et de ruthénium.⁶ Avec quelques autres groupes de recherche internationaux, ils ont démontré que ces phosphines sulfonates ont des propriétés surprenantes de par leur asymétrie (un ligand L riche, un ligand X pauvre).⁷ Que se passerait-il si ces ligands étaient intégrés dans des catalyseurs de métathèse à base de ruthénium? Au démarrage de ce travail, nous pensions pouvoir facilement préparer ces catalyseurs en utilisant des voies de synthèse habituelles pour des complexes monophosphine et bisphosphine. Nous pensions que les complexes bis-phosphines ($\text{Ru}(\text{L-X})_2(=\text{CHR})$, à 16 électrons) seraient si pauvres en électrons que la coordination d'une oléfine pourrait éventuellement se produire sans décooordination d'une phosphine, générant ainsi un complexe à 18 électrons. Si cette hypothèse se confirmait, on aurait alors en main le premier exemple de catalyseur Ru bischélate à 16 électrons. On entrevoit que de tels catalyseurs devraient posséder de nombreux avantages: une très grande stabilité thermique, une résistance accrue aux acides et une faible tendance à la décomposition bimoléculaire lors de la formation d'un méthylidène.

Nous présentons dans ce mémoire la synthèse et la caractérisation des premiers catalyseurs de métathèse basés sur des phosphines sulfonates. Nous avons ainsi préparé de nombreux complexes contenant une seule phosphine sulfonate, et aussi un seul alkylidène bisphosphine. En effet, la synthèse de ce dernier complexe s'est révélée très difficile. De plus, cet alkylidène bisphosphine est inactif en métathèse. Par contre, les complexes monophosphines se sont trouvés présenter des propriétés très intéressantes. Ils sont très actifs (comparés à leurs analogues basés sur des phosphines), et ont une structure tout à fait inédite pour des catalyseurs de métathèse.

CHAPITRE I

ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA MÉTATHÈSE, LES CATALYSEURS DE RUTHÉNIUM ET LES LIGANDS PHOSPHINES SULFONATES

1.1 La métathèse

La métathèse des oléfines est une réaction dans laquelle les doubles liaisons carbone-carbone sont clivées et échangées (Figure 1.1). C'est un procédé qui se déroule en présence d'un catalyseur.

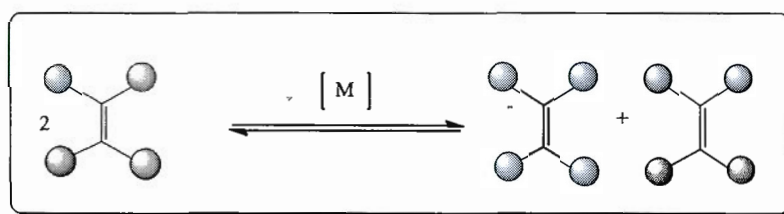


Figure 1.1 Exemple de réaction de métathèse entre deux alcènes

Cette réaction est devenue très importante ces dernières années pour l'industrie pétrochimique, des polymères, de la chimie fine et dans le monde pharmaceutique.⁸ Compte tenu de sa diversité, la métathèse permet d'accéder à une grande variété de molécules insaturées qui sont parfois difficiles à obtenir par d'autres voies de synthèse.

1.2 Les différentes réactions de métathèse.

Il existe plusieurs types de réaction de métathèse, à savoir:

1.2.1 La métathèse croisée (CM)

Dans la métathèse croisée,⁹ les fragments de part et d'autre des doubles liaisons de deux alcènes linéaires sont redistribués. Par exemple, deux alcènes ayant des groupements R_1 , R_2 et R_3 , R_4 réagissent ensemble pour générer deux nouveaux alcènes portant des groupements R_1 , R_3 et R_2 , R_4 , comme indiqué dans la figure 1.2.

En général, cette réaction est équilibrée, et dans la plupart de cas génère un mélange d'oléfines *Z* ou *E*.



Figure 1.2 Exemple de réaction de CM

Une application industrielle de la CM est le procédé pétrochimique PTP (Phillips Triolefin Process) qui permet de transformer le propène en un mélange d'éthène et de but-2-ène.¹⁰

1.2.2 La métathèse par fermeture de cycle ou “ring closing metathesis” (RCM)

La RCM^{8,11} est une réaction dans laquelle une di-oléfine réagit pour former une oléfine cyclique par fermeture de cycle ainsi qu'un alcène de faible masse molaire. Cette réaction permet d'accéder le plus souvent à des cycles de 5, 6 ou 7 atomes, car ce sont les cycles qui sont les moins tendus. Thermodynamiquement, cette réaction est favorisée par un gain entropique (passage d'une molécule à deux molécules) et aussi par l'évaporation de l'éthylène ou d'une autre oléfine légère comme l'indique la figure 1.3.

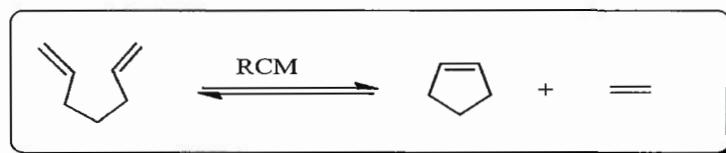


Figure 1.3 Exemple de réaction de RCM

1.2.3 La polymérisation métathétique par ouverture de cycle ou “Ring - Opening Metathesis Polymerization” (ROMP)

La ROMP¹² est une réaction de métathèse qui permet de cliver des liaisons C=C dans un cycle tendu et de les additionner pour former un polymère. Il s'agit d'une réaction de polymérisation en chaîne. À partir du norbornène, qui est un bicyclic très tendu, on peut synthétiser du polynorbornène par ROMP (Figure 1.4). Industriellement, quelques polymères ont été préparés par ROMP, comme le polydicyclopentadiène et le polyocténamère.

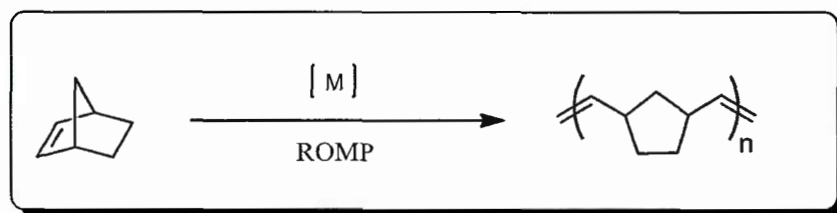


Figure 1.4 Exemple de réaction de ROMP

1.2.4 La métathèse de diène acyclique (ADMET)

L'ADMET (“Acyclic Diene Metathesis”)^{13,14} est une polymérisation par étape qui consiste en une condensation de diènes- α,ω pour générer un polymère insaturé et une oléfine de basse masse molaire, en général de l'éthylène (voir Figure 1.5).

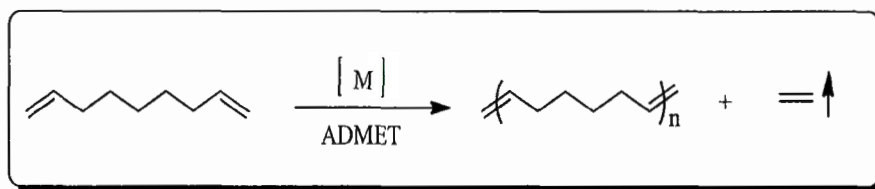


Figure 1.5 Exemple de réaction d'ADMET

1.3 Historique de la métathèse

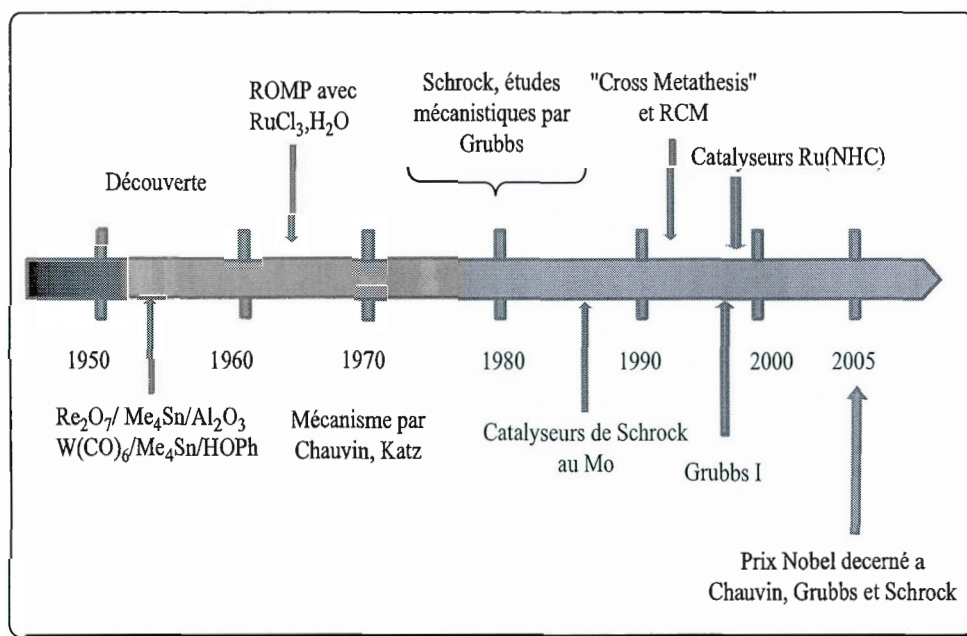


Figure 1.6 Historique de la métathèse

La métathèse a été découverte dans les années 50 par un scientifique de Royal Dutch Shell, ce qui a mené à la mise au point d'un procédé important industriel appelé Shell High Olefin Process (SHOP) pour synthétiser des alcènes linéaires via l'oligomérisation de l'éthylène.¹⁵ La réaction se fait en présence d'oxyde de ruthénium (IV) supporté sur de l'alumine. Cette technique permet de synthétiser plusieurs alcènes en même temps et de les séparer à la fin du procédé (Figure 1.7).

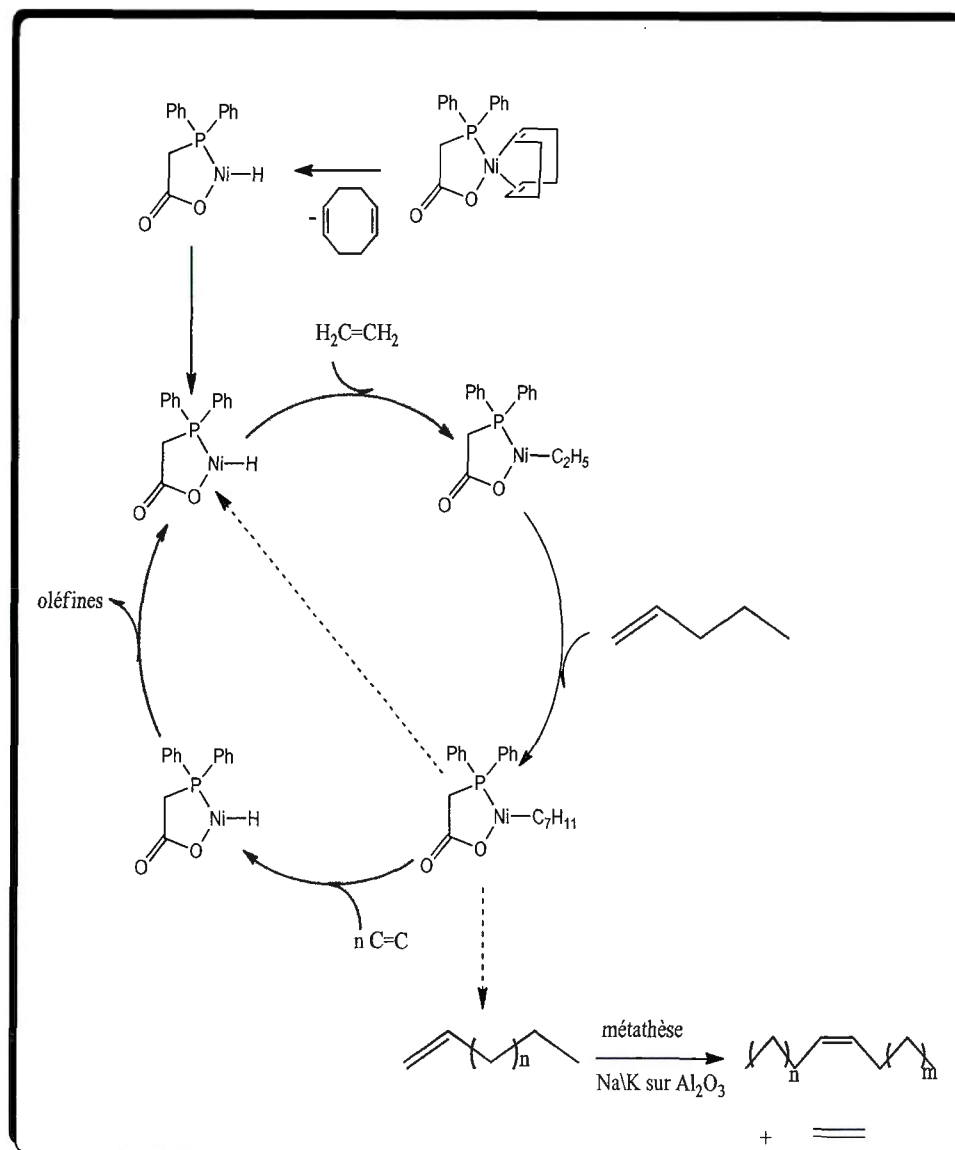


Figure 1.7 Le procédé SHOP

Les premières réactions de métathèse se faisaient avec des précurseurs catalytiques mal définis comme le molybdène hexacarbonyle, le tungstène hexacarbonyle ou l'oxyde de molybdène.¹⁶ Dans les années 60, les premières réactions de ROMP se faisaient déjà avec du chlorure de ruthénium hydraté ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ce qui indique que le ruthénium est un métal d'intérêt pour préparer des catalyseurs de métathèse.¹⁷

Dans les années 70 et 80, Chauvin¹⁸ et Katz¹⁹ ont proposé les premiers mécanismes de métathèse. Par la suite, des travaux mécanistiques ont été menés par Schrock^{2,20}, Casey²¹ et Grubbs.^{22,23} Alors que Grubbs et Chauvin ont indépendamment démontré que les carbènes étaient impliqués dans le mécanisme, c'est Schrock qui, le premier, a synthétisé un tel carbène (appelé depuis carbène de Schrock, ou alkylidène).²⁴ Ce carbène, à la différence du carbène de Fischer, n'est pas stabilisé par un hétéroatome. Par la suite, des catalyseurs bien définis ont été préparés, notamment ceux de Schrock à base de molybdène et de tungstène dans la fin des années 80²⁵ et celui de Grubbs de première génération à base de ruthénium en 1995.²⁶ Les catalyseurs à base de ruthénium ont été à la source de l'emballement scientifique qu'a connu la métathèse, eu égard à la grande tolérance de ces catalyseurs pour les groupements fonctionnels. Notons aussi le premier exemple de RCM par Fu et Grubbs avec un catalyseur bien défini.²⁷

La recherche de catalyseurs plus robustes et stables thermiquement a mené à la découverte du catalyseur de Grubbs²⁸ de deuxième génération au début des années 2000 et du catalyseur d'Hoveyda-Grubbs^{5,29} qui présente une meilleure stabilité thermique que celui de Grubbs deuxième génération.

1.4 Le mécanisme de la métathèse

Plusieurs mécanismes pour la métathèse ont été proposés dans les années 70, notamment par Casey^{21,30}, Grubbs^{22,23} et Katz.^{19,31-33} Trois grandes voies ont été proposées, la première passant par un complexe tétraméthylène (figure 1.8), la seconde par un métallacyclopentane (figure 1.9) et enfin la dernière, qui est celle maintenant retenue, par un métallacyclobutane (figure 1.10).

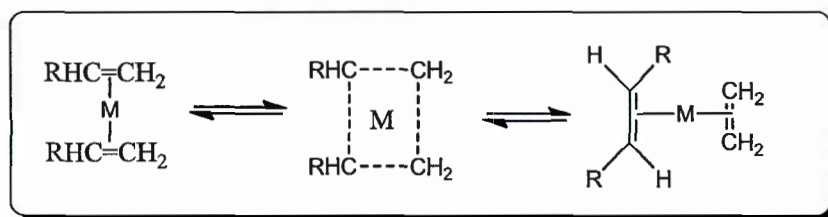


Figure 1.8 Mécanisme de métathèse ayant pour intermédiaire un complexe tétraméthylène

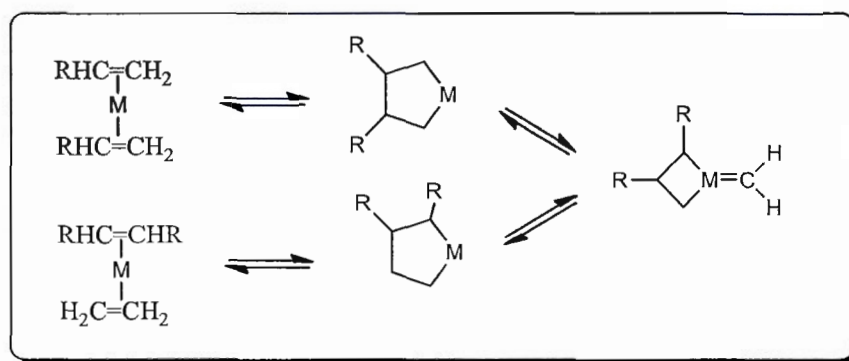


Figure 1.9 Mécanisme de métathèse ayant pour intermédiaire un complexe métallacyclopentane

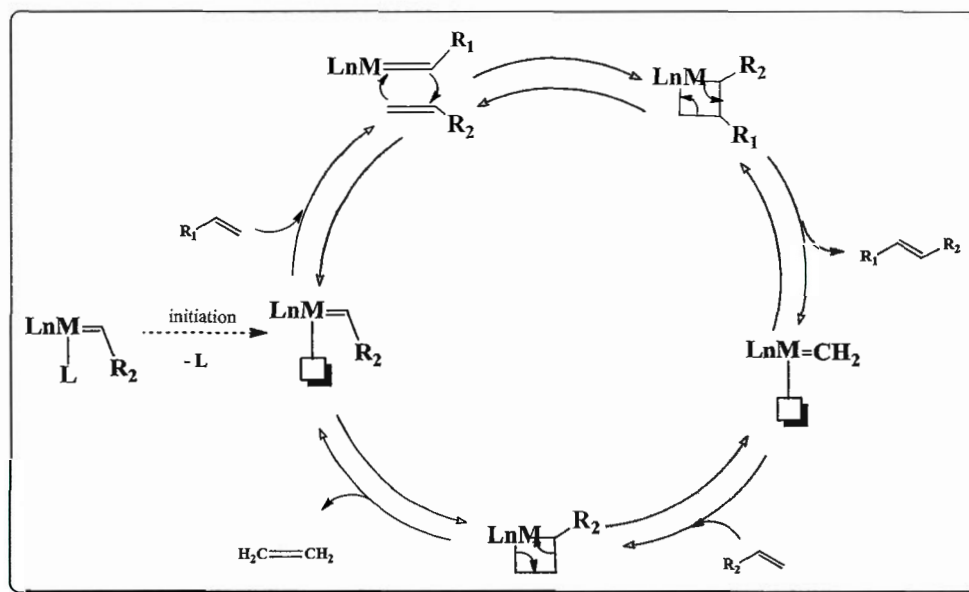


Figure 1.10 Mécanisme de la métathèse

Le mécanisme de la métathèse consiste donc en la cycloaddition [2+2] d'une oléfine coordonnée sur un carbène pour donner un métallacyclobutane qui va ensuite se scinder par rétroaddition [2+2] en régénérant un carbène et une nouvelle oléfine. On remarque que toutes les étapes sont réversibles, et donc la réaction est *a priori* équilibrée. En pratique, une des étapes est exergonique et va servir de force motrice: l'équilibre va être déplacé dans un sens donné. En ROMP, c'est la libération de la tension de cycle qui joue ce rôle, alors qu'en RCM et ADMET, c'est l'évaporation de l'éthène ou du propène.

Dans ce mécanisme, le substrat oléfine doit se coordonner en position *cis* du carbène. Dans de nombreux cas, et en particulier dans le cas des catalyseurs de ruthénium du type Grubbs, ceci n'est possible qu'après le départ d'un ligand de type L.

Dans le cas du ruthénium, il est maintenant établi que la réaction de substitution de L par l'oléfine se produit par voie dissociative, c'est-à-dire que le ligand L se dissocie d'abord avant que l'oléfine ne s'associe.³⁴

1.5 Principaux catalyseurs de métathèse bien définis

1.5.1 Les catalyseurs de Schrock à base de molybdène et de tungstène

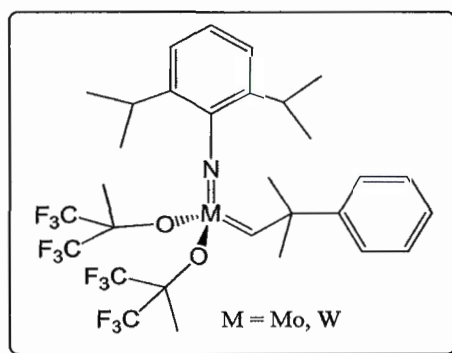


Figure 1.11 Catalyseur de Schrock

Le catalyseur illustré à la figure 1.11 est couramment appelé catalyseur de Schrock et a été synthétisé en 1983.^{20,25} La portion essentielle de ce catalyseur est le fragment carbène $\text{Mo}=\text{CHR}$, qui est aussi appelé alkylidène. À cause du caractère électropositif du métal, le carbène est nucléophile et le métal électrophile. D'autre part, les électrons sont dans un état triplet sur le carbone (ils sont dans deux orbitales différentes), et par conséquent le carbène doit être considéré comme un ligand doublement anionique (type X_2). Ceci contraste avec le carbène de Fischer³⁵ qui est nucléophile sur le métal et électrophile sur le carbone à cause du groupement π -

donneur lié au carbène, mais aussi à cause du métal qui est dans un état d'oxydation plus bas. Les électrons dans le carbène de Fischer sont dans un état singulet, et ce dernier peut être considéré comme un ligand L.

Le catalyseur de Schrock est sensible à l'air et à l'humidité. D'autre part, il n'est pas facile de le préparer à grande échelle. Dans les années 90, Grubbs a découvert de nouveaux catalyseurs à base de ruthénium, un métal plus mou et moins électropositif, donc moins sensible aux réactions avec les fonctionnalités polaires (alcools, amides, esters, acides, etc...).

1.5.2 Les catalyseurs de Grubbs

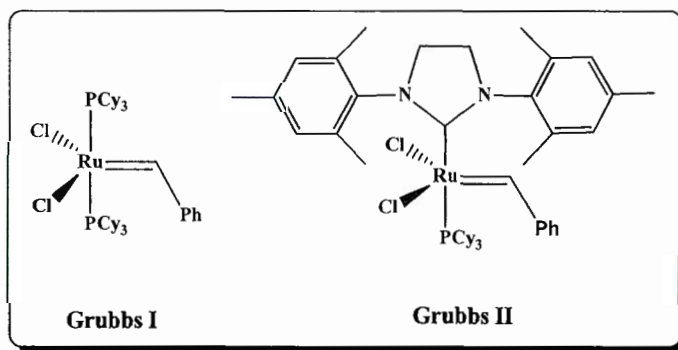


Figure 1.12 Les catalyseurs de Grubbs I et II

Le catalyseur de Grubbs de première génération est un catalyseur à base de ruthénium synthétisé en 1996³. Il contient le ruthénium comme métal, lié à deux phosphines, à savoir la tricyclohexylphosphine, ainsi que deux chlores et un benzylidène, le tout dans un arrangement de pyramide à base carrée (le benzylidène étant en position axiale).

Le catalyseur de Grubbs de deuxième génération²⁸ ressemble au premier, à l'exception qu'une des deux tricyclohexylphosphines a été remplacé par un carbène *N*-hétérocyclique (NHC). Ce dernier catalyseur est stable à l'air ainsi qu'à l'humidité.

1.5.3 Le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs

Le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs^{5,29} a été synthétisé en 2000. C'est un catalyseur qui présente une très bonne stabilité thermique. Il contient un groupement *ortho*-iso-propoxy-benzylidène dont l'oxygène est coordonné au métal.

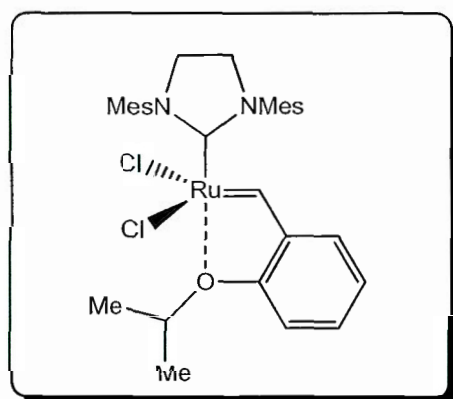


Figure 1.13 Le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs

1.6 Les carbènes

1.6.1 Les différentes classes de carbènes

Il existe cinq classes de carbène (Figure 1.14), la première étant celle de Fischer qui a été synthétisée par E. O. Fischer en 1964.³⁵ Les carbènes de Fischer comportent un groupement π -donneur sur le carbone du carbène et ce dernier a un caractère électrophile. Ensuite vient la classe des carbènes de Schrock (aussi appelés alkylidènes), dont le premier exemple date de 1974.¹ Ces complexes contiennent un groupement alkyle ou un hydrogène sur le carbone du carbène. Le carbone du carbène a un caractère nucléophile.

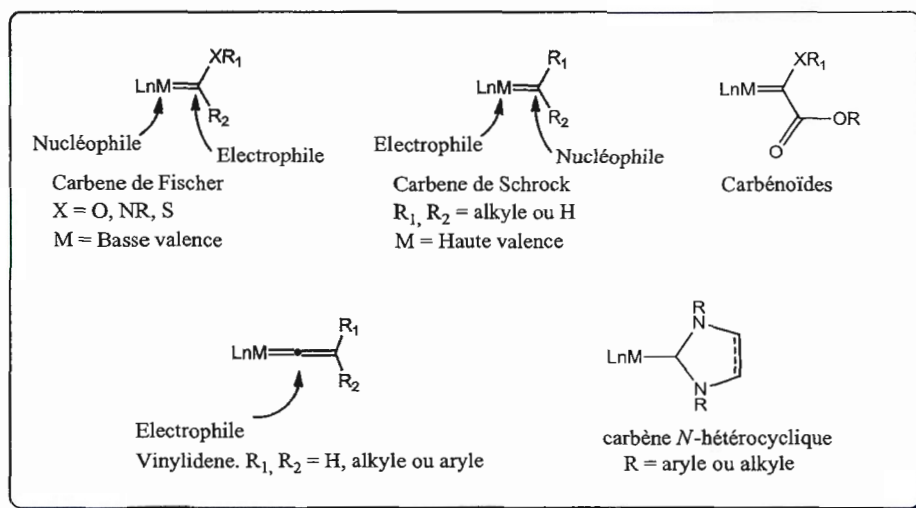


Figure 1.14 Les différentes classes de carbènes

La troisième classe englobe les carbénoïdes. Ces carbènes sont rarement isolés, mais sont des intermédiaires d'importantes réactions catalytiques comme la cyclopropanation des oléfines ou l'activation des liens C-H.³⁶ Les vinylidènes (et autres cumulènes) forment la quatrième classe.

Le carbone est lié au métal via une double liaison et lié à un deuxième carbone via une autre double liaison. Même si aucun hétérosubstituant n'est présent sur le carbène, le carbone en α du métal est électrophile, et donc ces complexes présentent une réactivité proche des carbènes de Fischer.³⁷ La dernière classe de carbène regroupe les NHC qui ne sont pas réactifs mais qui sont utilisés comme des ligands σ -donneurs. Plusieurs types de carbènes NHC existent, mais les plus couramment utilisés sont les complexes développés par Arduengo qui sont stabilisés par deux atomes d'azote.³⁸

1.6.2 La synthèse des carbènes de Schrock

1.6.2.1 Synthèse des alkyldènes par élimination α d'hydrure

Le carbène de Schrock peut être obtenu par une élimination α d'hydrure d'un métalloalkyle de la gauche du tableau périodique. Cette élimination α est rare, car l'élimination β prédomine en chimie organométallique (pour des raisons évidentes de positionnement de l'hydrogène en β). Elle ne se produit donc que sur des alkyles métalliques qui ne possèdent pas d'hydrogène en β , comme le néopentyle. Ainsi lorsque l'on chauffe un complexe homoleptique de tantale ($\text{Ta}(\text{NP})_5$), l'élimination α se produit avec le départ de néopentane.^{1,24,39,40}

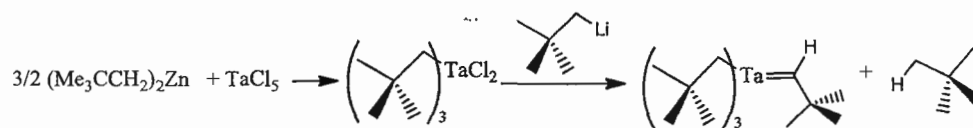


Figure 1.15 Exemple d'élimination α d'hydrure

1.6.2.2 Ouverture du diphénylcyclopropène

En 1992, Grubbs a démontré que l'ouverture du diphénylcyclopropène en présence d'un complexe métallique mène à la formation d'un carbène conjugué. Par exemple, le complexe de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{PPh}_2)$ est obtenu par réaction de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ou $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ avec du 3,3-diphénylcyclopropène comme illustré dans la figure 1.16. Le produit final s'obtient en bonne quantité et une structure rayons X a permis d'en confirmer la structure.⁴¹ Cependant, ce complexe est moins actif en métathèse par rapport à ses homologues (Grubbs I et II) contenant des carbènes non conjugués. De plus, la synthèse du diphénylcyclopropène est peu pratique en grosse quantité, ce qui a limité le développement de ce genre de catalyseurs.

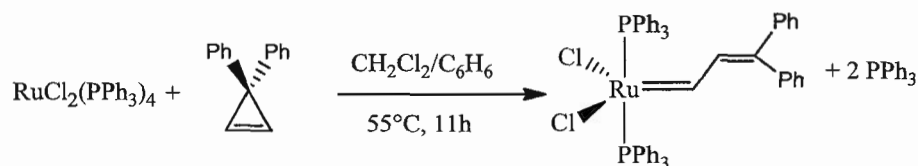


Figure 1.16 Ouverture du cyclopropène

1.6.2.3 Addition de diazoalcanes

La méthode classique pour la synthèse d'alkyldiènes de ruthénium consiste au transfert d'un carbène provenant d'un alkyldiazométhane N_2CHR vers le complexe $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. Cette réaction a été illustrée en premier par Grubbs²⁶ en 1995 avec $\text{R} = \text{Ph}$, mais la réaction fonctionne également pour d'autres types d'alkylidènes, notamment lorsque le groupement $\text{R} = \text{CH}_3$ ou H , mais aussi avec $\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X}$ avec $\text{X} = \text{H}, \text{NMe}_2, \text{OMe}, \text{F}, \text{Cl}, \text{NO}_2$.³

La formation du complexe est simple du point de vue réactionnel, celle-ci se faisant à -78°C dans le dichlorométhane (figure 1.17). Le dégagement de N_2 donne un indice sur le déroulement de la réaction. Néanmoins, la réaction peut aussi mener à la formation de stilbène (le dimère de diazoalcane) ou aussi à des réactions de cyclopropanation (addition du carbène sur une double liaison).

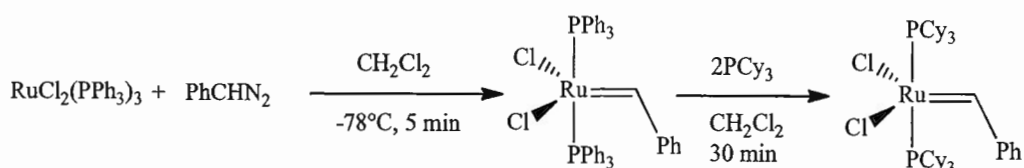


Figure 1.17 Formation de carbènes métalliques à partir de diazoalcanes

À partir de l'équation de la figure 1.17, un simple échange de phosphine permet de synthétiser d'autres catalyseurs comme celui de Grubbs de première génération²⁶ où les deux phosphines sont des tricyclohexylphosphines. L'une des deux tricyclohexylphosphine du Grubbs 1^{er} peut être substituée par un NHC pour générer le catalyseur de Grubbs 2^{ème} génération.²⁸

1.6.2.4 Synthèse des vinylidènes

Afin de traiter de l'utilisation du réarrangement de Meyer-Schuster pour la synthèse de carbènes, il est nécessaire de présenter la principale voie de synthèse des vinylidènes, à savoir le réarrangement d'un alcyne coordonné au métal sous l'action d'un acide, d'une base, ou d'un ligand externe. Par exemple, dans la figure 1.18 ci-dessous, la coordination du monoxyde de carbone provoque une prototropie, et la formation du vinylidène.⁴²

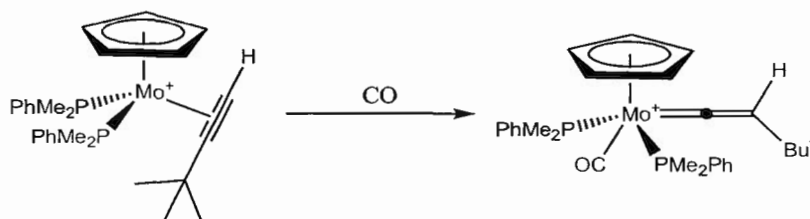


Figure 1.18 Équation de la synthèse des vinylidènes

Initialement, l'alcyne donne 4 électrons au complexe métallique qui est entouré de 18 électrons. Après l'addition du monoxyde de carbone, l'alcyne donne alors 2 électrons au métal, et cette configuration instable provoque la prototropie pour générer le vinylidène qui est aussi un donneur de 2 électrons.

1.6.2.5 Formation d'un indénylidène à partir d'un alcool propargylique

Une autre voie consiste en l'utilisation du réarrangement de Meyer-Schuster avec un alcool propargylique. Cette méthode permet d'obtenir l'espèce allénylidène qui se réarrangera en indénylidène par la suite. Il y a un peu de flou concernant le chercheur qui doit recevoir la paternité de cette réaction.

Dixneuf et son équipe ont utilisé cette méthode pour préparer des allénylidènes pendant de nombreuses années (voir 1.6.2.4 pour le mécanisme).⁴³⁻⁴⁷ Il semblerait que Fürstner et Nolan aient été les premiers à démontrer l'existence de ces derniers. Dans certains cas, les complexes étaient mal caractérisés et qu'en fait, un indénylidène était obtenu.⁴⁸

Cependant Hill et al clament qu'ils sont les premiers⁴⁶ à avoir préparé un carbène de cette façon. Néanmoins, certains aspects de leurs publications sont

probablement sujets à discussion (la RMN ^{31}P de l'indénylidène est caractérisée par un '?'... ce qui implique que les auteurs n'étaient pas certains de leur attribution).

Quoi qu'il en soit, cette méthode demeure une méthode simple pour préparer des catalyseurs de métathèse à base de ruthénium (figure 1.19).

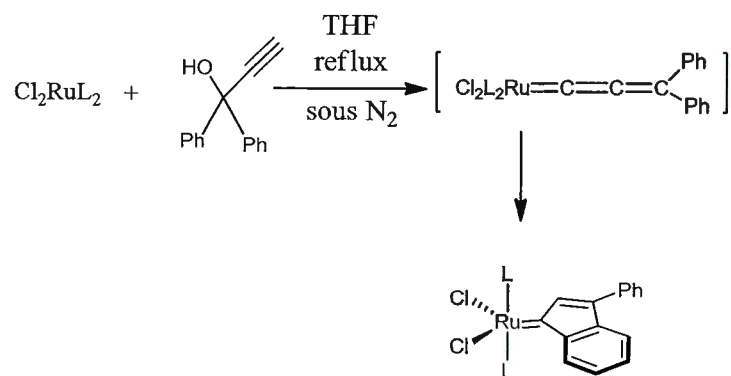


Figure 1.19 Formation d'un indénylidène à partir d'un alcool propargylique

Nolan⁴⁸ a utilisé cette méthode pour synthétiser les catalyseurs de métathèse illustrés dans la figure 1.20:

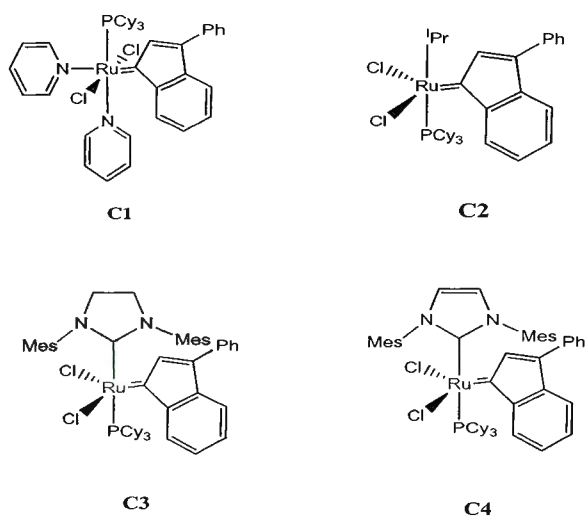


Figure 1.20 Catalyseurs indénylidènes C1-C4 de Nolan

La plupart du temps, l'indénylidène est obtenu directement par réaction d'un alcool propargylique en présence du précurseur de ruthénium sans que l'allénylidène ne soit isolé. Dans ce cas, le passage de l'allénylidène à l'indénylidène se fait spontanément, à condition de sélectionner le 'bon' solvant.

Dixneuf a démontré récemment que cette transformation requiert une source d'acide (le plus souvent le solvant), et que dans les cas où l'allénylidène est stable, il peut être d'abord isolé, puis converti dans une seconde étape en indénylidène par réaction avec de l'acide triflique comme l'indique la figure 1.21.⁴⁹

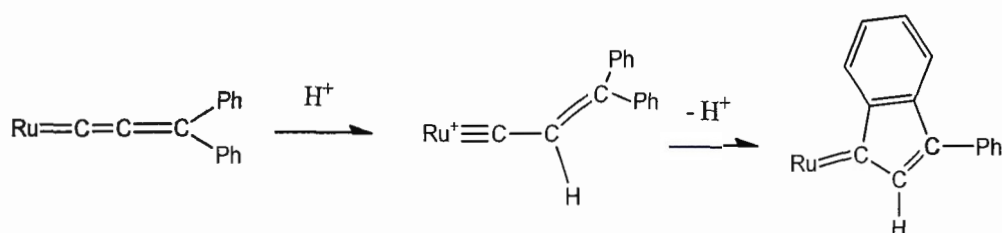


Figure 1.21 Transformation allénylidène – indénylidène

1.6.2.6 Autres voies de synthèse de carbène

Dû à l'instabilité et la toxicité des diazoalcanes (un problème pour la production à grande échelle de catalyseurs de métathèse), d'autres voies de synthèse ont été explorées. Nous pouvons citer les travaux de Grubbs en 1997 illustrés dans la figure 1.22, où le $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$ réagit en présence de 2 équivalents de tricyclohexylphosphine (PCy_3) et de PhCHCl_2 deux jours à température ambiante dans le toluène.⁵⁰ Même si aucun mécanisme n'est donné, on peut imaginer que le complexe est produit par addition oxydante de PhCHCl_2 sur le complexe de Ru (0), suivi par une α -chloro élimination.

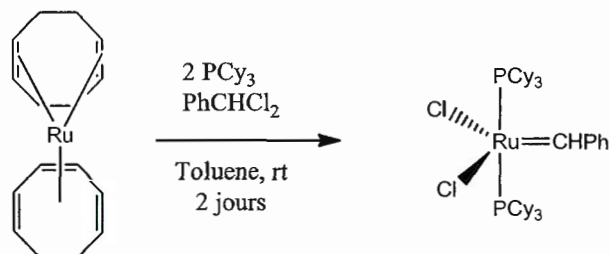


Figure 1.22 Synthèse de carbène via α -chloro élimination

Paul van der Schaaf et al.⁵¹ utilisent du $\text{RuCl}_2(\text{COD})_n$ et un alcyne pour former un carbène de ruthénium instable et transient qui est piégé par CM avec du styrène, générant ainsi un benzyldène stable comme l'indique la figure 1.23 ci-dessous.

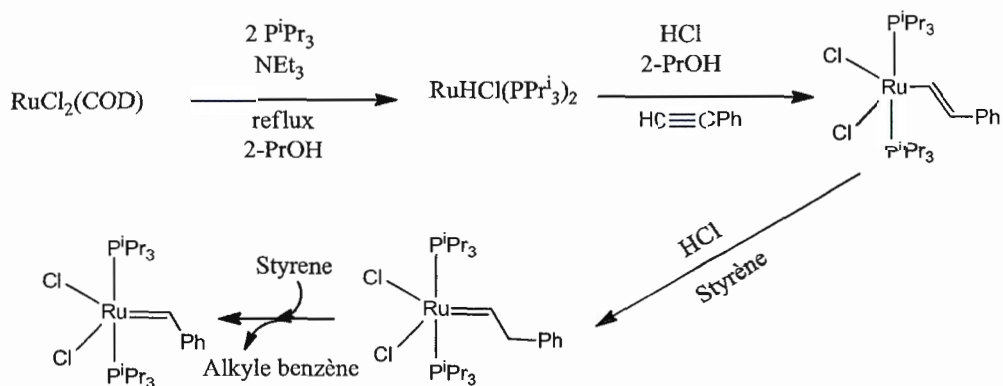


Figure 1.23 Préparation d'un catalyseur de métathèse par piégeage d'un carbène instable par CM

Ces derniers travaux font suite à une méthode proposée par Wolff *et al*⁵² dans laquelle un alcynure est réagi avec du $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en présence de tricyclohexylphosphine, d'hydrogène et d'eau pour former le catalyseur de Grubbs 1^{ère} génération.

Ces trois méthodes de synthèse démontrent que l'on peut préparer un alkylidène sans passer par un diazométhane, mais toutefois elles s'avèrent être difficiles à mettre en œuvre à cause de leur faible rendement et de la purification finale. Par conséquent, l'utilisation du $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ avec le phenyldiazométhane reste la principale voie de synthèse de ces catalyseurs de métathèse.

1.7 Quelques autres catalyseurs de métathèse à base de ruthénium

Les principaux catalyseurs de métathèse à base de ruthénium ont été présentés dans la section 1.5. Ces catalyseurs sont commerciaux, et ils sont ceux qui sont utilisés le plus habituellement pour des applications de synthèse organique ou de chimie des polymères. Néanmoins, de nombreux autres catalyseurs ont été synthétisés. Dans cette section, nous en faisons un inventaire non exhaustif.

1.7.1 Catalyseurs hydrosolubles

Les catalyseurs **C5** et **C6** ont été synthétisés par Grubbs dans les années 2000, ils ont la particularité d'être solubles dans les solvants protiques et ils permettent d'effectuer la réaction de métathèse en émulsion aqueuse, dans l'eau et aussi dans le méthanol.⁵³ Cependant, les ligands anioniques chlorure s'échangent avec les anions du solvant protique et ceci affecte la réactivité des catalyseurs, car ces échanges anioniques facilitent la décomposition du catalyseur avant que tout le monomère ne soit consommé.

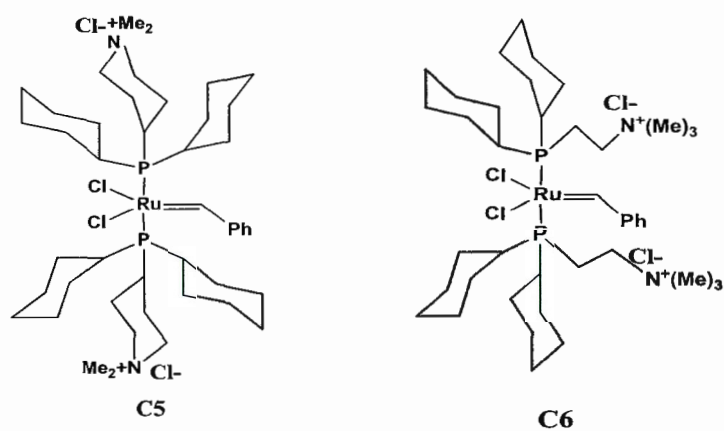


Figure 1.24 Catalyseurs solubles dans les solvants protiques

En raison de la sensibilité des catalyseurs à l'échange des anions en milieu protique, le développement de la métathèse en voie aqueuse n'a connu qu'un essor modéré.

1.7.2 Catalyseurs supportés

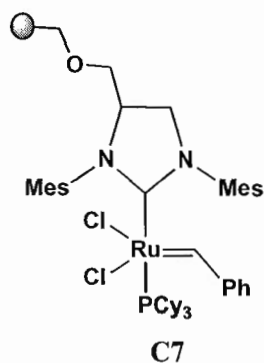


Figure 1.25 Catalyseur immobilisé sur une résine Merrifield

Le complexe **C7** a été synthétisé par Blechert *et al*⁵⁴ en 2000. Le complexe est immobilisé sur une résine de type Merrifield. Le catalyseur supporté a une activité comparable au catalyseur homogène pour la RCM du diethyl diallyl malonate.

1.7.3 Catalyseurs de type Hoveyda-Grubbs

Les catalyseurs de Grubbs de première et deuxième génération ainsi que le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs sont tous du type $\text{RuCl}_2\text{L}_1\text{L}_2(=\text{CHR})$ (16 électrons). Il est maintenant bien établi que la première étape du mécanisme est la perte du ligand L_1 (le moins donneur des deux ligands L), pour générer une espèce à 14 électrons.⁵⁵ Par conséquent, on s'attend à ce que l'activité catalytique soit inversement corrélée avec la force de la liaison Ru-L_1 .

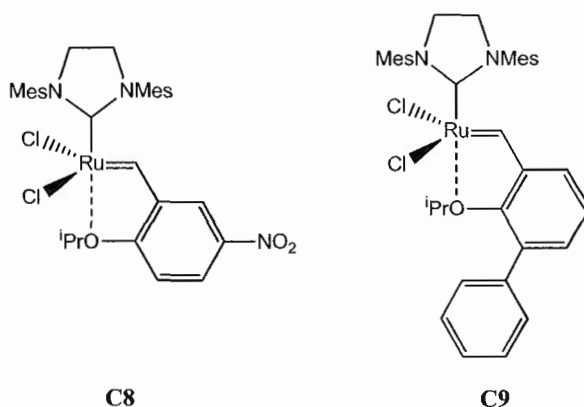


Figure 1.26 Exemples de catalyseurs Hoveyda-Grubbs contenant des groupements électro-attracteurs

Les catalyseurs **C8** et **C9** ont été synthétisés pour démontrer l'effet électroattracteur et aussi stérique des substituants du carbène sur l'activité des catalyseurs de type Hoveyda-Grubbs. Blechert^{56,57} a montré qu'un groupement aryle

en *ortho* de l'isopropoxy (**C9**) déstabilise le lien Ru-O et ceci conduit à une étape d'amorçage rapide et menant conséquemment à un catalyseur très réactif.

Dans ce travail, il était difficile d'attribuer cette déstabilisation à un effet électronique ou stérique, ou une combinaison des deux. Grela^{58,59} a montré que le groupement électroattracteur NO₂ déstabilise également le lien Ru-O pour donner un catalyseur actif (**C8**). Ceci démontre que la déstabilisation du lien Ru-O a, au moins en partie, une origine électronique. Néanmoins, les catalyseurs portant à la fois un substituant nitro et un groupement aryle en *ortho* de l'isopropoxy⁵⁹ se sont avérés avoir des activités faibles, probablement car ils ne sont pas stables en solution.

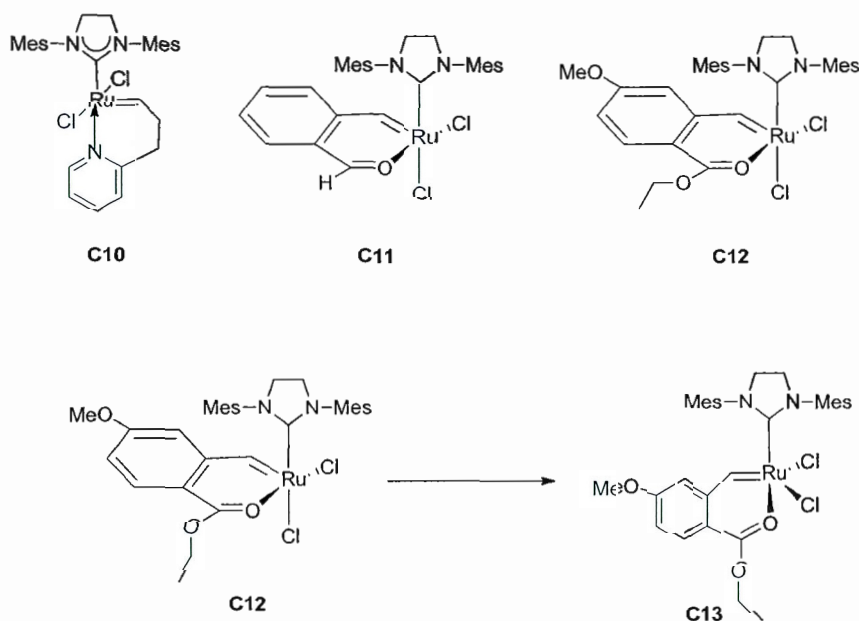


Figure 1.27 Les catalyseurs de Ung et Slugovc

A l'inverse de la démarche de Blechert et Grela, Ung a présenté en 2004 un catalyseur portant une pyridine chélatante (**C10** figure 1.27).⁶⁰ Ce catalyseur amorce lentement le cycle catalytique en raison du caractère donneur de la pyridine qui ralentit la formation de l'espèce à 14 électrons. D'autre part, ce catalyseur se réarrange dans le dichlorométhane à reflux, pour donner l'isomère dans lequel le NHC et la pyridine sont maintenant *cis* l'un de l'autre. Dans cette configuration, le complexe est inactif. Sur la base de ces travaux, Slugovc a présenté en 2004 les composés **C11** et **C12** dans lesquels les groupes chélatants sont *cis* par rapport au NHC.⁶¹ Ceux-ci sont inactifs en métathèse sous cette configuration, mais ils peuvent se réarranger sous la forme *trans* (par chauffage ou dans le temps) et devenir actifs. Par exemple, le réarrangement de **C12** (*cis*) en **C13** (*trans*) est présenté dans la figure 1.27.

1.7.4 Catalyseurs ayant des ligands chélatants autres que le carbène

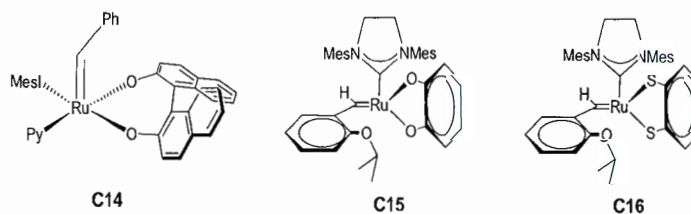


Figure 1.28 Complexe binaphtolate de Fogg (**C14**) et catecholates d'Hoveyda (**C15** et **C16**)

Jusqu'à tout récemment, il n'existait que peu de catalyseurs contenant des ligands chélatants (si ce n'est au niveau du carbène). Le complexe **C14** (figure 1.28), développé par Fogg,⁶² a une structure pyramide à base carrée dans laquelle le carbène

est en position axiale. D'autre part, les deux ligands L (pyridine et IMes) sont *cis* l'un de l'autre. Il s'agit donc d'une géométrie inhabituelle pour un catalyseur de métathèse. Même si le complexe est actif en CM, il demeure instable et se décompose rapidement (40% de décomposition en 20h). Récemment, Hoveyda a présenté deux complexes catecholates, **C15** et **C16** (figure 1.28) qui catalysent la ROMP du cyclooctadiène avec une excellente sélectivité Z.⁶³ D'un point de vue structurel, ces catalyseurs adoptent une conformation de pyramide à base carrée déformée. D'après les auteurs, cette conformation permet au ligand NHC et au donneur catécolate d'éviter des interactions donneur-donneur défavorables. D'autre part, ces catalyseurs ont une très haute activité. Ces éléments renforcent notre conviction quant à la nécessité d'explorer la chimie des ligands bidendates dans la conception de nouveaux catalyseurs de métathèse, comme nous l'avons suggéré en introduction.

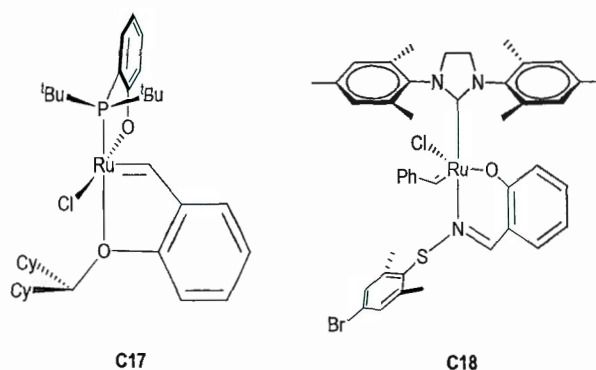


Figure 1.29 Catalyseurs de Chen (C17) et de Binder (C18)

Chen s'est intéressé aux catalyseurs de métathèse portant une phosphine P-O bidentate. De nombreux analogues ont été préparés en changeant la nature des substituants sur la phosphine, mais le plus actif est le complexe **C17** (figure 1.29). Les catalyseurs de Chen n'offrent qu'une sélectivité Z modérée en ROMP du

norbornène et du cyclooctène et leur activité est inférieure à celle du catalyseur de Hoveyda-Grubbs.

Binder a préparé un catalyseur **C18** possédant une imine chélatante.⁶⁴ L'imine est *trans* par rapport à NHC, et doit se décoordonner pour pouvoir accéder au complexe à 14 électrons. Ainsi, ce catalyseur permet de faire des réactions de RCM et CM dans les solvants polaires et il donne de bon taux de conversion dans les conditions classiques de RCM et CM.

Pendant l'élaboration de ce travail de maîtrise, de nouveaux catalyseurs bidentates, issus du groupe de recherche de Grubbs, sont apparus dans la littérature (figure 1.30). Ces catalyseurs ont tous été préparés dans l'optique d'améliorer la sélectivité *Z*, et sont obtenus par activation C-H d'un groupe adamantyle porté sur le NHC. Citons par exemple le catalyseur **C19** préparé par Keitz en 2011^{65,66} qui comporte un groupement adamantyle sur un NHC et un carbène de type *ortho*-isopropoxy-benzylidène. Il a été démontré que l'effet de l'encombrement stérique du groupement NHC sur le catalyseur force le substrat à se coordonner de telle façon que le substituant du substrat pointe vers la face opposée au NHC et ceci facilite la formation de produit *Z*. Dans le catalyseur préparé par Cannon **C20** en 2013,⁶⁷ l'encombrement du NHC est augmenté, ce qui lui confère une excellente *Z* sélectivité (> 95 %).

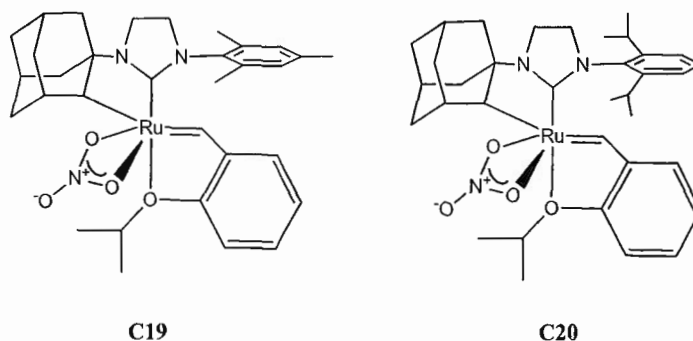


Figure 1.30 Catalyseurs C19 de Keitz et C20 de Cannon portant un groupe NHC

1.7.5 'Catalyseurs' à 18 électrons

Les catalyseurs précédents sont des espèces formellement à 16 électrons (sauf dans le cas de l'espèce nitronate, mais la coordination en solution du $\text{N}=\text{O}$ n'a jamais été prouvée). Après dissociation du ligand L, l'espèce active est une espèce à 14 électrons. Dans notre travail, nous avons préparé des catalyseurs à 18 électrons (espèce active putative à 16 électrons). Il existe des précédents de 'catalyseurs' à 18 électrons, mais ils n'ont pas ou peu d'activité catalytique. C'est le cas des complexes synthétisés par Prühs en 2004,⁶⁸ celui de Boone en 2010,⁶⁹ de Sanford en 1998⁷⁰ et 2001⁷¹ (figure 1.31).

Le catalyseur **C21** de Prühs contient un ligand NHC bidendate, mais les deux pyridines sont en *cis* du NHC, ce qui, comme indiqué ci-dessus, est une conformation défavorable pour la formation de l'espèce active (pas d'effet *trans* qui labilise le ligand L). Le réarrangement du catalyseur qui positionnerait une des pyridines *trans* du NHC ne se produit probablement pas en raison de la nature bidentate du NHC qui rigidifie le complexe.

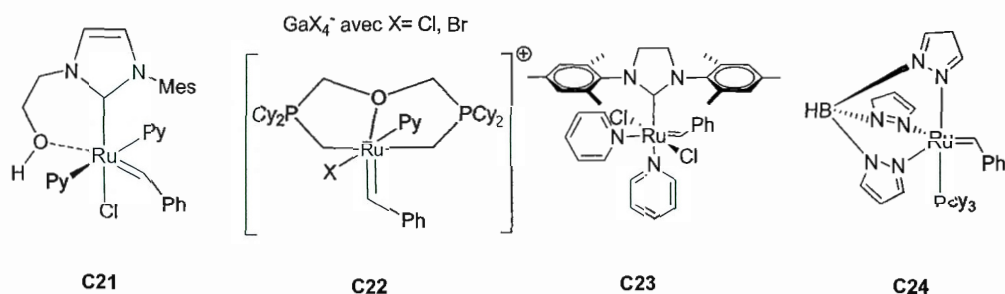


Figure 1.31 Catalyseurs de Prühs, Boone et Sanford

Le complexe de Boone⁶⁹ **C22** comporte un ligand pince P-O-P. En raison de la grande stabilité des ligands pince, la décooordination d'une des phosphines est très difficile et ce complexe n'est pas actif en métathèse puisqu'il n'offre aucun site vacant pour la coordination du substrat. Le complexe **C23**, préparé par Sanford⁷⁰ est inactif sous cette forme. Néanmoins, le complexe peut facilement perdre une pyridine, pour donner alors une espèce à 16 électrons qui est très active.

Ce résultat a été exploité pour la conception du catalyseur dit de Grubbs génération III, dans lequel la pyridine a été remplacée par une bromopyridine. En effet, en raison de l'encombrement stérique apporté par l'atome de brome. Une seule bromopyridine peut se coordonner dans le catalyseur de Grubbs génération III. Le catalyseur de Grubbs génération III est probablement un des catalyseurs de métathèse les plus actifs. Par contre, sa stabilité est souvent mise en cause. Enfin, le complexe **C24**, portant un ligand scorpionate ne présente pas d'activité catalytique, probablement eu égard à l'impossibilité de décooordonner un des groupes pyrazoles.

1.8 Les ligands phosphines sulfonates

Les ligands phosphines sulfonates que nous considérons (figure 1.32) sont des ligands qui contiennent une phosphine liée à des groupements alkyles ou aryles et un groupement aryle sulfonate en position *ortho* par rapport au phosphore. Ces ligands ont été synthétisés pour la première fois par Murray *et al.* (numéro de brevet US Patent 4,822,915 Apr 18, 1989) et ont depuis lors suscité beaucoup d'intérêt en catalyse. Nous pouvons citer les travaux de Claverie,^{6,72,73} de Nozaki,^{74,75} de Jordan,⁷⁶⁻⁷⁸ et Mecking^{79,80} pour le palladium et les travaux de Bruneau^{81,82} pour le ruthénium avec la découverte d'un catalyseur qui permet de faire une substitution régiosélective des alcools allyliques. Enfin nous pouvons citer les travaux de Nozaki⁸³ avec le nickel en ce qui concerne l'oligomérisation de l'éthylène. Il ne faut pas confondre ces ligands avec les phosphines sulfonatéés (en position *méta*), par exemple le célèbre ligand TPPTS, dans lequel le sulfonate sert à solubiliser la phosphine dans l'eau, mais ne se coordonne pas avec le métal.

Ce qui rend les ligands phosphines sulfonates si intéressant, c'est qu'ils sont asymétriques avec deux donneurs inéquivalents, à savoir une phosphine neutre riche en électrons et un sulfonate anionique qui est pauvre en électrons (figure 1.32 et le tableau 1.1 illustrant quelques-uns des ligands). Comparés aux nombreux ligands du type L-X de ce type, l'asymétrie dans les phosphines sulfonates est poussée à son paroxysme, car le groupement sulfonate est probablement l'un des plus mauvais donneurs anioniques qui existent (on l'utilise plutôt comme groupe partant que comme ligand stabilisateur).

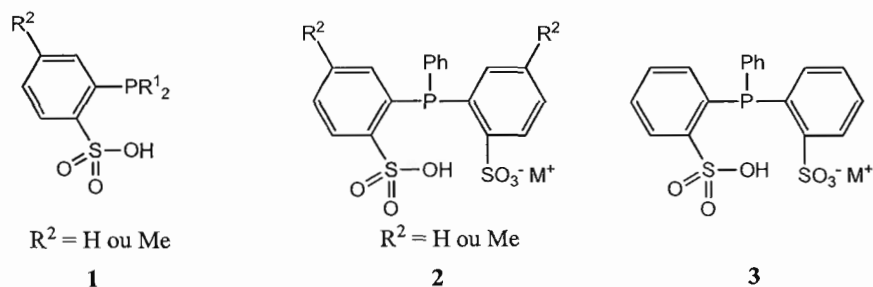


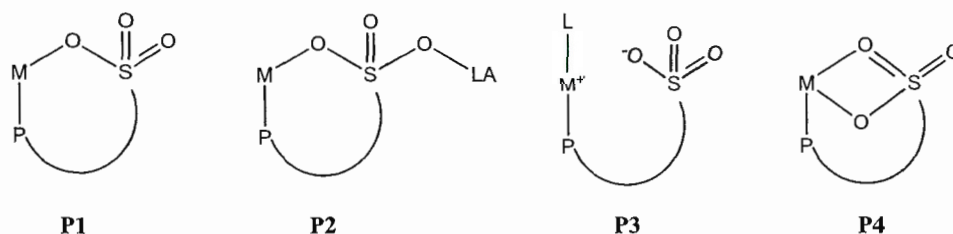
Figure 1.32 Quelques familles de ligands phosphines sulfonates

Ligand	R ₁	Réf	Ligand	R ₁	Réf
1a	Ph	⁸⁴	1e	2- ⁱ PrOC ₆ H ₄	⁸⁵
1b	^t Bu, Ph	⁸⁶	1f	2-MeC ₆ H ₄	⁸⁷
1c	Cy	⁷⁴	1g	2-EtC ₆ H ₄	⁸⁸
1d	2-EtOC ₆ H ₄	⁸⁵	1h	C ₆ F ₅	⁷²
1e	2- ⁱ PrOC ₆ H ₄	⁸⁵	1i	2-MeSC ₆ H ₄	⁸⁹

Tableau 1.1 Liste de quelques ligands phosphines sulfonates dans la littérature

Les premiers travaux sur les phosphines sulfonates portent sur l'oligomérisation de l'éthylène en utilisant des catalyseurs de nickel.⁹⁰ Ils ne présentent que peu d'intérêt, eu égard à la difficulté de synthétiser des phosphines aryle sulfonate dans lequel le groupement sulfonate est en position *ortho* (et non *méta*), et au très grand nombre de catalyseurs d'oligomérisation d'éthylène existants. En 2002, Drent⁹¹ démontre qu'une phosphine sulfonate et une source de palladium ($\text{Pd}(\text{dba})_2$ ou $\text{Pd}(\text{OAc})_2$) catalyse la copolymérisation de l'éthylène avec un acrylate. Alors que les catalyseurs de Brookhart ne permettaient que d'insérer l'acrylate en fin de chaîne, la 'recette' catalytique de Drent permet d'insérer l'acrylate directement dans la chaîne et de mener à la préparation de copolymères linéaires et sans branches. D'autre part, Drent a aussi démontré⁹² dans une publication séparée que cette même recette catalytique permet de réaliser la copolymérisation non alternée de l'éthylène et du monoxyde de carbone. Ainsi, ces deux découvertes ont été le point de départ d'une activité soutenue sur l'utilisation des phosphines sulfonates de palladium.

Dans la majorité des catalyseurs de Pd, le ligand phosphine sulfonate se trouve dans la conformation **P1** comme le montre la figure 1.33. Dans ce cas, le sulfonate est lié au métal via la liaison anionique par l'oxygène et neutre via le phosphore. Cette conformation donne au ligand une bonne mobilité sur le métal, ce qui permet au ligand d'être *trans* ou *cis* au besoin via une coordination-décoordination des oxygènes du sulfonate en passant par la conformation **P4**.



M = Métal; P = Phosphore; LA = Acide de Lewis; L = Ligand.

Figure 1.33 Configurations possibles des ligands phosphines sulfonates d'après les références de Mecking^{93,94}, Rieger⁸⁹, Claverie⁷²

Suite aux travaux de Drent, Jordan en 2007⁷⁶ a copolymérisé l'éthylène avec le fluorure de vinyle en utilisant un catalyseur de Pd où la phosphine est dans une conformation **P1**. Nozaki en 2007⁹⁵ a utilisé le ligand phosphine sulfonate sur un catalyseur de Pd pour copolymériser de l'éthylène avec de l'acrylonitrine. D'autres groupes ont synthétisé des catalyseurs de Pd contenant une phosphine sulfonate, tels Mecking en 2010⁹³ et 2013⁹⁴, Rieger en 2011⁸⁹, Claverie en 2012⁷².

Le ligand phosphine sulfonate peut adopter plusieurs configurations comme l'indique la figure 1.33. La configuration **P2** a été mise en évidence par Jordan en 2012⁹⁶ qui a montré que l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$ est lié au sulfonate, ce qui permet d'accroître l'activité catalytique en polymérisation.

En ce qui concerne la configuration **P3**, elle n'a pas été mise en évidence pour les phosphines sulfonates. Par contre, les travaux de Jordan⁹⁷ ont montré que dans un catalyseur d'alkyle palladium contenant un ligand NHC-sulfonate, le ligand se décoordonne en passant par un intermédiaire ionique identique à **P3**.

Nozaki en 2009⁹⁸ a démontré dans une étude mécanistique que le ligand phosphine sulfonate s'isomérisait via un processus de pseudo-rotation de Berry. À partir de calculs de DFT, Nozaki a démontré que ce phénomène de rotation procédait par un état de transition du type **P4**, dans lequel le sulfonate est bidentate. La présence de ce phénomène de pseudo-rotation de Berry est importante en catalyse de polymérisation, car elle permet de placer la liaison Pd-C en *trans* de la phosphine afin de diminuer la barrière énergétique lors de l'insertion de l'oléfine. Ceci dit, avant nos travaux, la configuration P4 n'avait jamais été observée, et les complexes de ruthénium que nous allons décrire dans ce qui suit sont les premiers qui adoptent cette configuration.

Références.

- (1) Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796–6797.
- (2) Schrock, R. R. *Science* **1983**, *219*, 13–18.
- (3) Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110.
- (4) Fürstner, A.; Thiel, O. R.; Ackermann, L.; Schanz, H.-J.; Nolan, S. P. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2204–2207.
- (5) Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. A.; Bonitatebus, P. J.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791–799.
- (6) Piche, L.; Daigle, J.-C.; Claverie, J. P. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7836–7838.
- (7) Nakamura, A.; Anselment, T. M. J.; Claverie, J.; Goodall, B.; Jordan, R. F.; Mecking, S.; Rieger, B.; Sen, A.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Nozaki, K. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1438–1449.
- (8) Mulzer, J.; Öhler, E.; Enev, V. S.; Hanbauer, M. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 573.
- (9) Chatterjee, A. K.; Choi, T.-L.; Sanders, D. P.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11360–11370.
- (10) Heckelsberg, L. F.; Banks, R. L.; Bailey, G. C. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1968**, *7*, 29–31.
- (11) Grubbs, R. H.; Miller, S. J.; Fu, G. C. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446–452.
- (12) R. H Grubbs, B.M. Novak, W. R. *Adv. Polym. Sci.* **1992**, *102*, 47 – 72.
- (13) Schwendeman, J. E. E.; Church, A. C. C.; Wagener, K. B. B. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 597.
- (14) Baughman, T. W.; Wagener, K. B. In *Metathesis Polymerization*; Buchmeiser, M. R., Ed.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2005; Vol. 176, pp. 1–42.
- (15) Keim, W. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1990**, *29*, 235–244.

- (16) Robert L Banks, G. C. B. *Prod. Res. Dev.* **1964**, 3, 170–173.
- (17) Michelotti, F. W.; Keaveney, W. P. *J. Polym. Sci. Part A* **1965**, 3, 895–905.
- (18) Herisson, J. L.; Chauvin, Y. *Die Makromol. Chemie* **1971**, 141, 161–176.
- (19) Katz, T. J.; McGinnis, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1592–1594.
- (20) Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, 42, 4592–4633.
- (21) Casey, C. P.; Tuinstra, H. E.; Saeman, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 608–609.
- (22) Grubbs, R. H.; Burk, P. L.; Carr, D. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3265–3267.
- (23) Grubbs, R. H.; Cam, D. D.; Hoppin, C.; Burk, P. L.; Carr, D. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3478–3483.
- (24) Schrock, R. R.; Fellmann, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3359–3370.
- (25) Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Regan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875–3886.
- (26) Schwab, P.; France, M. B.; Ziller, J. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1995**, 34, 2039–2041.
- (27) Fu, G. C.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3800–3801.
- (28) Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Sanford, M. S.; Wilhelm, T. E.; Scholl, M.; Choi, T.-L.; Ding, S.; Day, M. W.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2546–2558.
- (29) Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8168–8179.
- (30) Casey, C. P.; Burkhardt, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7808–7809.
- (31) McGinnis, J.; Katz, T. J.; Hurwitz, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 605–606.
- (32) Katz, T. J.; Rothchild, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2519–2526.

- (33) Katz, T. J.; McGinnis, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1903–1912.
- (34) Sanford, M. S.; Love, J. a; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543–6554.
- (35) Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1964**, *3*, 580–581.
- (36) Davies, H. M. L.; Beckwith, R. E. J. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2861–2904.
- (37) Doyle, M. P. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 919–939.
- (38) Arduengo, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913–921.
- (39) Wood, C. D.; McLain, S. J.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3210–3222.
- (40) Rupprecht, G. A.; Messerle, L. W.; Fellmann, J. D.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6236–6244.
- (41) Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974–3975.
- (42) Nickias, P. N.; Selegue, J. P.; Young, B. A. *Organometallics*. **1988**, *7*, 2248–2250.
- (43) Fürstner, A.; Picquet, M.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Chem. Commun.* **1998**, *95*, 1315–1316.
- (44) Furstner, A.; Liebl, M.; Lehmann, C. W.; Picquet, M.; Kunz, R.; Bruneau, C.; Touchard, D.; Dixneuf, P. *Chemistry*. **2000**, *6*, 1847–1857.
- (45) Antonucci, A.; Bassetti, M.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H.; Pasquini, C. *Organometallics*. **2010**, *29*, 4524–4531.
- (46) Harlow, K. J.; Hill, A. F.; Wilton-Ely, J. D. E. T. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1999**, 285–292.
- (47) Buriez, B.; Cook, D. J.; Harlow, K. J.; Hill, A. F.; Welton, T.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Wilton-Ely, J. D. E. T. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 264–267.

- (48) Jafarpour, L.; Schanz, H.-J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics*. **1999**, *18*, 5416–5419.
- (49) Castarlenas, R.; Vovard, C.; Fischmeister, C.; Dixneuf, P. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4079–4089.
- (50) Belderrain, T. R.; Grubbs, R. H. *Organometallics*. **1997**, *16*, 4001–4003.
- (51) Van der Schaaf, P.; Kolly, R.; Hafner, A. *Chem. Commun.* **2000**, 3704, 1045–1046.
- (52) Wolf, J.; Stürer, W.; Grünwald, C.; Werner, H.; Schwab, P.; Schulz, M. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1998**, *37*, 1124–1126.
- (53) Lynn, D. M.; Mohr, B.; Grubbs, R. H.; Henling, L. M.; Day, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6601–6609.
- (54) Schürer, S. C.; Gessler, S.; Buschmann, N.; Blechert, S. *Angew. Chemie* **2000**, *39*, 3898–3901.
- (55) Sanford, M. S.; Love, J. a; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543–6554.
- (56) Wakamatsu, H.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 794–796.
- (57) Wakamatsu, H.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2403–2405.
- (58) Grela, K.; Harutyunyan, S.; Michrowska, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4038–4040.
- (59) Michrowska, A.; Bujok, R.; Harutyunyan, S.; Sashuk, V.; Dolgonos, G.; Grela, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9318–9325.
- (60) Ung, T.; Hejl, A.; Grubbs, R. H.; Schrodi, Y. *Organometallics*. **2004**, *23*, 5399–5401.
- (61) Slugovc, C.; Perner, B.; Stelzer, F.; Mereiter, K. *Organometallics*. **2004**, *23*, 3622–3626.
- (62) Blacquiere, J. M.; McDonald, R.; Fogg, D. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3807–3810.

- (63) Khan, R. K. M.; Torker, S.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10258–10261.
- (64) Binder, J. B.; Guzei, I. a; Raines, R. T. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 395–404.
- (65) Keitz, B. K.; Endo, K.; Patel, P. R.; Herbert, M. B.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 693–699.
- (66) Keitz, B. K.; Endo, K.; Herbert, M. B.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9686–9688.
- (67) Cannon, J. S.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9001–9004.
- (68) Prühs, S.; Lehmann, C. W.; Fürstner, A. *Organometallics*. **2004**, *23*, 280–287.
- (69) Boone, M. P.; Brown, C. C.; Ancelet, T. a.; Stephan, D. W. *Organometallics*. **2010**, *29*, 4369–4374.
- (70) Sanford, M. S.; Henling, L. M.; Grubbs, R. H. *Organometallics*. **1998**, *17*, 5384–5389.
- (71) Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. *Organometallics*. **2001**, *20*, 5314–5318.
- (72) Piche, L.; Daigle, J.-C.; Rehse, G.; Claverie, J. P. *Chem. – A Eur. J.* **2012**, *18*, 3277–3285.
- (73) Piche, L.; Daigle, J.-C.; Poli, R.; Claverie, J. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4595–4601.
- (74) Ito, S.; Munakata, K.; Nakamura, A.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14606–14607.
- (75) Nakamura, A.; Anselment, T. M. J.; Claverie, J.; Goodall, B.; Jordan, R. F.; Mecking, S.; Rieger, B.; Sen, A.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Nozaki, K. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1438–1449.
- (76) Weng, W.; Shen, Z.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15450–15451.
- (77) Zhou, X.; Bontemps, S.; Jordan, R. F. *Organometallics*. **2008**, *27*, 4821–4824.

- (78) Vela, J.; Lief, G. R.; Shen, Z.; Jordan, R. F. *Organometallics*. **2007**, *26*, 6624–6635.
- (79) Guironnet, D.; Roesle, P.; Rünzi, T.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 422–423.
- (80) Berkefeld, A.; Mecking, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2538–2542.
- (81) Sundararaju, B.; Achard, M.; Demerseman, B.; Toupet, L.; Sharma, G. V. M.; Bruneau, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2782–2785.
- (82) Jiang, F.; Yuan, K.; Achard, M.; Bruneau, C. *Chemistry* **2013**, *19*, 10343–10352.
- (83) Noda, S.; Kochi, T.; Nozaki, K. *Organometallics*. **2009**, *28*, 656–658.
- (84) Piche, L.; Daigle, J.-C.; Poli, R.; Claverie, J. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4595–4601.
- (85) Drent, E.; van Dijk, R.; van Ginkel, R.; van Oort, B.; Pugh, R. I. *Chem. Commun.* **2002**, 0031, 964–965.
- (86) Sundararaju, B.; Tang, Z.; Achard, M.; Sharma, G. V. M.; Toupet, L.; Bruneau, C. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 3141–3146.
- (87) Hearley, A.; Nowack, R.; Rieger, B. *Organometallics*. **2005**, *24*, 2755–2763.
- (88) Vela, J.; Lief, G. R.; Shen, Z.; Jordan, R. F. *Organometallics*. **2007**, *26*, 6624–6635.
- (89) Anselment, T. M. J.; Wichmann, C.; Anderson, C. E.; Herdtweck, E.; Rieger, B. *Organometallics*. **2011**, *30*, 6602–6611.
- (90) Kuhn, P.; Sémeril, D.; Matt, D.; Chetcuti, M. J.; Lutz, P. *Dalt. Trans.* **2007**, 515–528.
- (91) Sub Kim, J.; Sen, A.; Guzei, I. a.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2002**, 4726–4731.
- (92) Lai, T. W.; Sen, A. *Organometallics*. **1984**, *3*, 866–870.

- (93) Rünzi, T.; Fröhlich, D.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17690–17691.
- (94) Neuwald, B.; Caporaso, L.; Cavallo, L.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1026–1036.
- (95) Kochi, T.; Noda, S.; Yoshimura, K.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8948–8949.
- (96) Cai, Z.; Shen, Z.; Zhou, X.; Jordan, R. F. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1187–1195.
- (97) Zhou, X.; Jordan, R. F. *Organometallics*. **2011**, *30*, 4632–4642.
- (98) Noda, S.; Nakamura, A.; Kochi, T.; Chung, L. W.; Morokuma, K.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14088–14100.

Chapitre II

ARTICLE SCIENTIFIQUE

Ce chapitre correspond au texte de la publication: '18-Electron Ruthenium Phosphine Sulfonate Catalysts for Olefin Metathesis' *Organometallics* **2014**, 33, 3695–3701. J'en suis le premier auteur, et le principal artisan. Dr Laurence Piché est le second auteur, sa contribution consistant en des expériences préliminaires effectuées lors de son travail de doctorat. Le dernier auteur est le Prof. Jérôme Claverie.

2.1 Abstract

The first instances of ruthenium alkylidene complexes based on chelating phosphine sulfonates are presented. Although these complexes are formally 18 electron complexes bearing *cis* phosphines and *cis* 1-electron donors (sulfonates and chlorides), they are surprisingly active for ring-closing metathesis, cross metathesis and ring-opening metathesis polymerization, thus highlighting the unique potential of the sulfonate ligand in the design of a ruthenium metathesis catalyst.

2.2 Introduction

The discovery that well-defined ruthenium alkylidene complexes are active catalysts for the metathesis reaction has attracted considerable attention.¹⁻⁵ The structure of these catalysts is conforming to the generic formula $\text{RuX}_2(=\text{CHR})\text{L}_1\text{L}_2$, whereby X are halides or pseudo halides and L_1 and L_2 are 2 e⁻ σ -donating ligands. Interestingly, catalysts bearing L-X chelating ligands have only been scrutinized very recently. Most of them are based on chelating *N*-heterocyclic carbenes (NHC)⁶⁻¹⁶ and are found to promote *Z*-selectivity. Ruthenium alkylidenes coordinated by bidentate amino-benzyloxy ligands¹⁷ were found to be unstable and only the tridentate amino bis(benzyloxy) complex could be isolated to yield a thermally unstable alkylidene. Alkylidenes of Ru chelated by salicylaldimines ligands are stable but demonstrate only moderate activity.¹⁸ Surprisingly, catalysts based on chelating phosphines are scarce in literature. Fogg *et al* reacted $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ with the sodium salt of (diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl-2-ol¹⁹ but $\sigma \rightarrow \pi$ isomerization of the aryloxy moiety prevented the formation of the expected alkylidene.^{20,21} Ru alkylidenes bearing a bidentate phosphine phenolate ligand $\text{PR}_1\text{R}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-O-})$, with R_1 and R_2 = ^tBu, adamantyl and neopentyl) were recently prepared by Torker *et al*.^{22,23} These complexes displayed an interesting *Z*-selectivity for the ring-opening metathesis copolymerization of cyclooctene and norbornene.

We present here the first example of metathesis catalysts based on chelating *ortho* phosphine sulfonate (P-SO₃) ligands (Figure 2.1). We found that **1-3** are surprisingly active metathesis catalysts despite the fact that they are 18 electron species, the sulfonate and chloride are *cis* to each other, and they are based on phosphines which are less donating than NHCs. This present work is therefore the first illustration of the remarkable potential of sulfonate ligands when incorporated into metathesis catalysts.

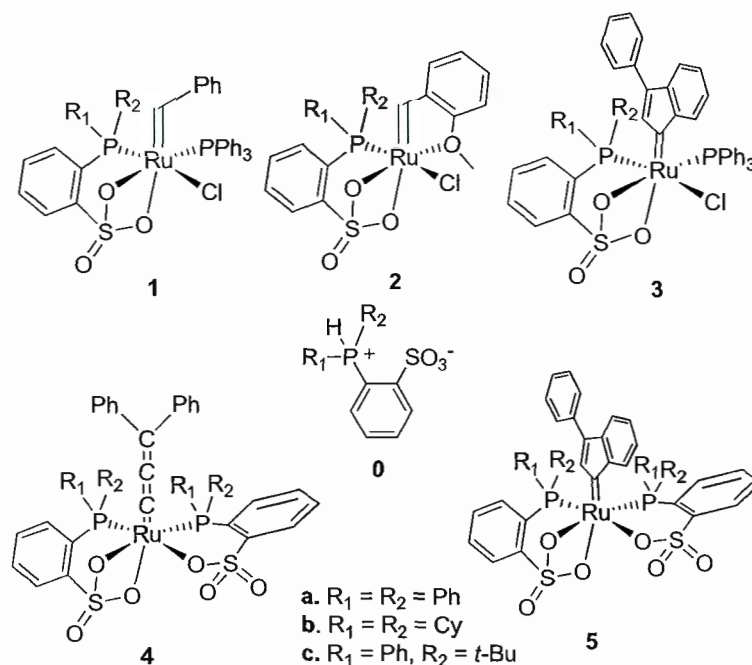


Figure 2.1 Structure of the P-SO₃ ligands (0) and Ru alkylidenes (1-5)

Chelating P-SO₃ ligands have been extensively scrutinized for the preparation of palladium and nickel based polymerization catalysts, and were shown to promote main-chain incorporation of a wide range of fundamental polar olefins (such as acrylates, acrylonitrile, vinyl acetate, halogenated monomers) as well as ethylene.²⁴ When combined to Ru, these versatile ligands are found to be useful for the transfer hydrogenation of ketones,²⁵ in the regioselective allylation of various substrates,²⁶ for the insertion polymerization of ethylene,²⁷ and for the alkylation of amines.²⁸ The P-SO₃ ligands present several unique properties. First, it is a highly asymmetrical ligand, containing a strongly donating neutral phosphine (with basicity tunable by changing the nature of the substituents)²⁹ and very e⁻ poor anionic sulfonate donor. As the activity of a Ru-based metathesis catalyst increases with the basicity of one of

the L ligand, and increases with the acidity of the X ligand,^{30,31} the P-SO₃ ligands should be ideal to form highly active metathesis catalysts. Interestingly, being a very poor donor, the SO₃ can dissociate completely from the metal atom, resulting in the formation of an ion-pair (for L = NHC, M = Pd, Ni).^{32,33} Secondly, the sulfonate ligand can theoretically bind the metal in a $\kappa^1\text{O}$ as a two electron donor or in a $\kappa^2\text{O},\text{O}'$ fashion as a four electron donor, but to our knowledge, prior to this work, phosphine sulfonates having $\kappa^2\text{O},\text{O}'$ SO₃ groups have not been isolated, except for one intermolecular complex whereby two of the oxygen atoms of SO₃ are bound to two distinct Pd atoms.³⁴

For Pd complexes, isomerization between both $\kappa^1\text{O}$ and $\kappa^2\text{O},\text{O}'$ forms has been shown to be at the origin of a Berry pseudo-rotation process which is pivotal to explain the unusual capacity for Pd based catalysts to polymerize polar olefins.²⁴

2.3 Results and discussions

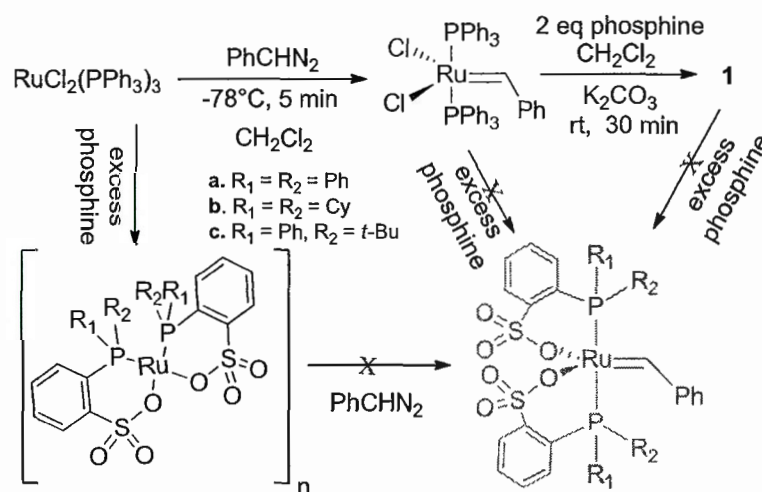


Figure 2.2 Formation of complex **1** and reactivity with excess P-SO₃ ligand (yield **1a** = 73%, **1b** = 48%, **1c** = 32%). The greyed structure was not prepared by this route.

Compounds **1a**, **1b** and **1c** were readily prepared by ligand exchange from Grubbs catalyst generation 0, Ru(=CHPh)Cl₂(PPh₃)₂, with the corresponding P-SO₃ ligand (Figure 2.2). Yields were found to decrease with the steric bulk of the phosphine (**0a** < **0b** < **0c**). Only a single phosphine and chloride substitution occurred, even when the reaction was performed for prolonged time in the presence of excess phosphine. Baffled by the lack of reactivity of **1a** and **1b** toward ligand substitution, several other strategies were attempted to force the formation of a bischelated Ru alkylidene, such as adding K₂CO₃ as HCl trap, starting from a deprotonated phosphine sulfonate (Na,

K and Ag salts), but none succeeded. $\text{Ru}(\text{P-SO}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$) has been reported by us in the past.²⁷

This complex, which is polymeric in nature (probably via the intervention of bridging SO_3) was found at that time to readily break up into monomeric $18\text{ e}^- \text{Ru}(\text{P-SO}_3)_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{water, dmso or acetone}$) in the presence of the corresponding L .²⁷

In this study, neither $\text{Ru}(\text{P-SO}_3)_2$ nor $\text{Ru}(\text{P-SO}_3)_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{water, dmso or acetone}$) were found to react with phenyl diazomethane to form the corresponding bischelated Ru alkylidene: unreacted complex and stilbene were the only isolated products. Single phosphine exchange was also found to occur readily starting from **7**, to yield **2a**, **2b** and **2c** which were separated from **8** by column chromatography (Figure 2.3). In a similar fashion to **1a** and **1b**, complexes **2a**, **2b** or **2c** resisted further substitution by a second P-SO_3 ligand.

The formation of P-SO_3 alkylidenes was also probed via the Meyer-Schuster rearrangement of 1,1-diphenyl-2-propyn-1-ol.³⁵⁻³⁸ Thus, **3a** was formed upon reaction of $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, the alkyne and the corresponding P-SO_3 phosphine, in a one pot-reaction (Figure 2.4). Only compound **3a** could be isolated, in agreement with the larger steric bulk of phosphines **0b** and **0c**, despite their greater basicity.

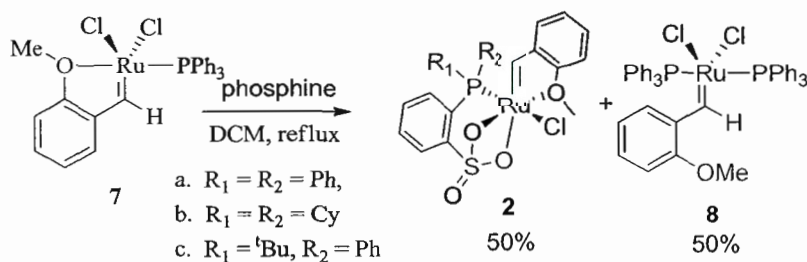


Figure 2.3 Preparation of complexes **2** and **8**

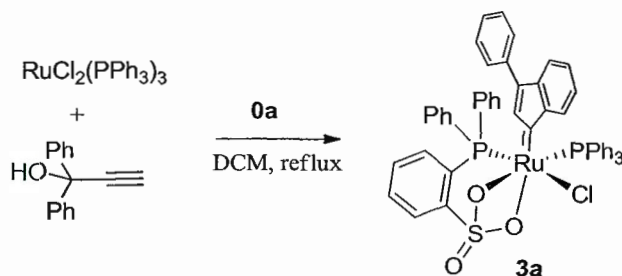


Figure 2.4 Preparation of **3a**

All compounds were fully analyzed by nuclear magnetic resonance (NMR), mass spectrometry (MS), elemental analysis and for **1a**, **1b** and **3a**, by single-crystal X-ray diffraction (Figure 2.5). These compounds exhibit uncharacteristic features in comparison to other Ru alkylidenes. Firstly, the two P atoms are *cis* to each other (angle $\text{P}_1\text{-Ru-P}_2 = 100^\circ \pm 5^\circ$, Table 1). Secondly, all the complexes adopt a distorted octahedral geometry, whereby two oxygens of the sulfonate are coordinated to Ru, one (O_1) *trans* to P_2 and the other one (O_2) *trans* to the alkylidene, although O_2 is offset from the octahedral coordination site ($\text{O}_2\text{-Ru-C} < 180^\circ$, and Ru-O_2 longer than Ru-O_1 , Table 1) as expected for a small-size 4-member $\text{O}_1\text{-Ru-O}_2\text{-S}$ chelate. Coordination of both O_1 and O_2 is evidenced by the equal bond lengths for S-O_1 and S-O_2 and longer bond length for S=O_3 (Table 1). Thus, these Ru alkylidenes are formally 18-electron octahedral complexes bearing a unique $\kappa^2\text{O,O'}$ sulfonate ligand.³⁹ Thirdly, the Ru=C bond length is longer than in active Ru alkylidenes.

A literature survey over 31 Ru catalytically active alkylidenes (see Table S1) indicate that the bond length of Ru=CHPh is comprised between 1.818 and 1.854 Å. Longer Ru=CHPh bonds, comprised between 1.859 and 1.879 Å, are found for 18 electron complexes which are catalytically inactive (see Table S2). The fact that $d(\text{Ru=C})$ is

longer in 18 electron complexes may be explained by the presence of a destabilizing trans ligand sharing the same metal orbitals that the alkylidene (akin to a trans influence). However complexes **1-3**, which are formally 18 electron, as also shown by unusually long Ru=C bond length, are catalytically active (see below). For the sake of completion, it should be mentioned that during the course of this study, an 18e-alkylidene complex bearing an unusual nitrato ligand has been reported.^{8,11}

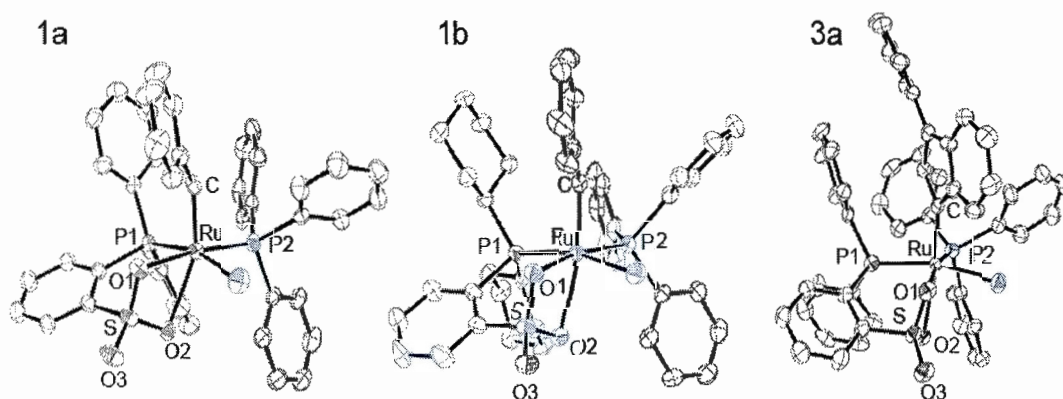


Figure 2.5 Labeled view of 1a, 1b and 3a with 50% probability ellipsoids
(hydrogen atoms and solvent molecules omitted)

Table 1. Selected bond lengths (\AA) and bond angles (deg) for complexes **1a**, **1b** and **3a**

	1a	1b	3a
Bond Lengths (\AA)			
Ru-C	1.869	1.873	1.884
Ru-P ₁	2.338	2.413	2.371
Ru-P ₂	2.295	2.308	2.305
Ru-C ₁	2.380	2.369	2.370
Ru-O ₁	2.226	2.221	2.232
Ru-O ₂	2.407	2.362	2.403
S-O ₁	1.490	1.489	1.485
S-O ₂	1.486	1.477	1.481
S-O ₃	1.433	1.434	1.435
Bond Angles ($^{\circ}$)			
P ₁ -Ru-P ₂	97.44	103.69	100.28
C-Ru-P ₁	86.91	94.01	93.42
O ₁ -Ru-P ₂	172.43	167.90	167.61
O ₂ -Ru-C	155.55	163.81	157.10

Before embarking upon a survey of the catalytic activity of complexes **1-3**, it should be noted that the preparation of bischelated Ru alkylidenes was found to be possible using the Meyer-Schuster route (Figure 2.6), leading to the formation of a stable allenylidene **4a**, which was rearranged into an indenylidene **5a** upon acidic treatment.⁴¹ Complex **4a** was also characterized by X-ray diffraction (Figure 2.7) indicating the presence of two unnequivalent P-SO₃ ligands, one bis-coordinated and strongly bound to Ru, as shown by short Ru-P₄ and Ru-O₄ distances, and one tri-coordinated, but less strongly bound as shown by longer Ru-P₁, Ru-O₁ and Ru-O₂ distances.

By ^{31}P NMR, the signal of the two cis P appeared as two distinct broad resonances which coalesce in a single resonance at 55 °C in $\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_2$, indicating the presence of a fluxional process whereby the $\kappa^2\text{O},\text{O}'$ sulfonate isomerizes into $\kappa^1\text{O}$ sulfonate leading to the coordination of the other sulfonate in a $\kappa^2\text{O},\text{O}'$ fashion. Using band-shape analysis of the ^{31}P NMR data at temperatures ranging from 22 °C to 60 °C, the activation energy for the $\kappa^2\text{O},\text{O}' \rightarrow \kappa^1\text{O} \rightarrow \kappa^2\text{O},\text{O}'$ process was found to be 16.1 kCal/mol, which is of the same magnitude as the calculated activation barriers for the $\eta^3 \rightarrow \eta^1 \rightarrow \eta^3$ isomerization in allyl complexes.⁴² In complex **5a**, this isomerization process is also rapid as shown by the presence of a single sharp resonance by ^{31}P NMR which splits into two resonances at -50 °C in CD_2Cl_2 (activation energy : 10.6 kCal/mol).

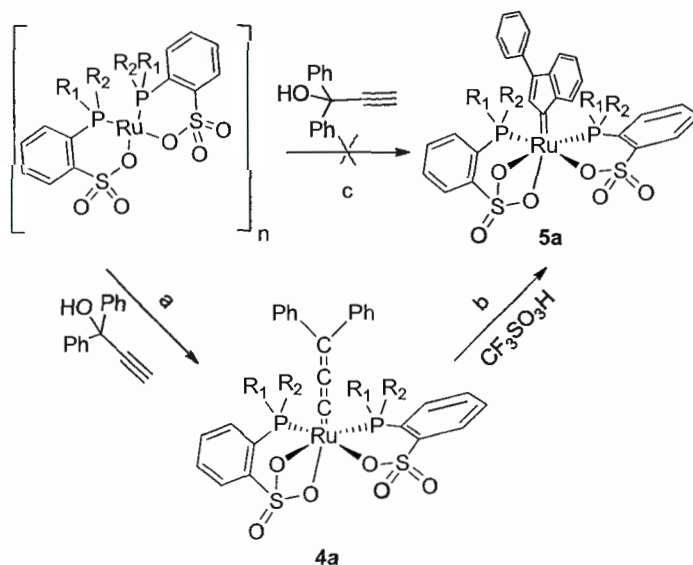


Figure 2.6 Preparation of 4a and 5a.

a : THF reflux, 12 hours. b : -40 °C, 90 min in CH_2Cl_2 – basic Al_2O_3 c. dimethylcarbonate 70 °C,⁴⁰ CH_2Cl_2 , reflux, overnight.

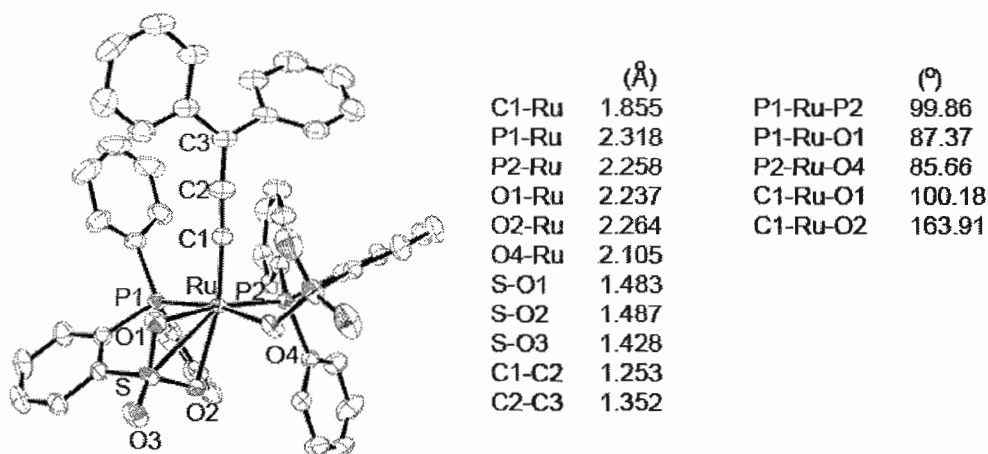


Figure 2.7 Labeled view of 4a with 50% probability ellipsoids (hydrogen atoms omitted) with selected bond lengths and angles

The P-SO₃ Ru alkylidene complexes **1-5** have several common features : the sulfonate ligands (or at least one of them) are in a $\kappa^2\text{O,O'}$ binding mode and therefore the complexes are 18 electron, a fact which is further confirmed by the unusually long alkylidene bond lengths. Furthermore, both phosphines are *cis* to each other. Last, the phosphine forming the strongest Ru-P bond is the non-chelating one (shorter Ru-P₂ bond than Ru-P₁), i.e. PPh₃ in **1-3**. The combinations of these structural features would entice us to believe that **1-3** are inactive in metathesis. First, Ru 18 e⁻ carbenes are known to promote cyclopropanation instead of metathesis as the intermediary metallacyclobutane is prone to reductive elimination.⁴³ Second, complexes bearing *cis* X ligands are often found to be inactive (although an exception⁴⁴ was recently reported), but they slowly interconvert to active *trans* X catalysts.⁴⁵⁻⁴⁷

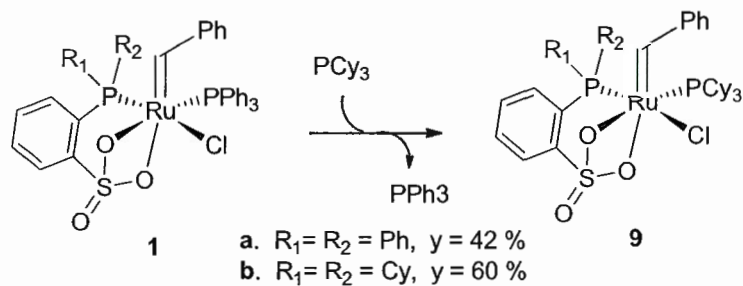
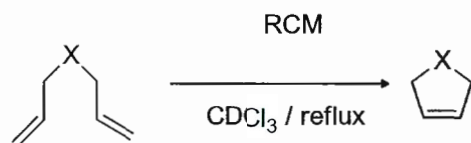
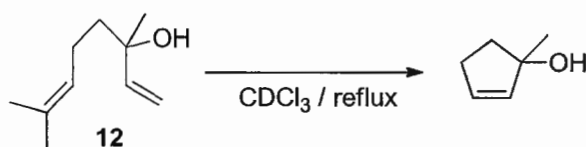


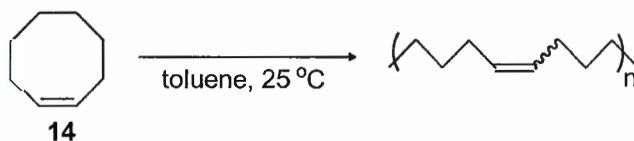
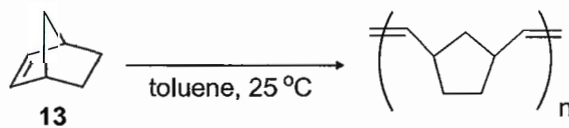
Figure 2.8 Phosphine substitution (room temperature, 30 minutes)



10 : $\text{X} = \text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$
11 : $\text{X} = \text{SiPh}_2$



ROMP



CM

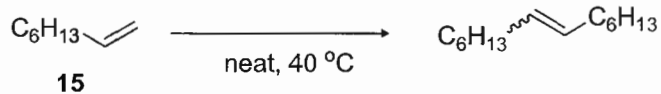


Figure 2.9 RCM and ROMP experiments performed to assess the activity of catalysts 1-3 and 9.

It is now well established that the active species in metathesis is the 14 e⁻ RuLX₂(=CHR), which is generated by dissociation of the phosphine. In complexes bearing *trans* L and *trans* X ligands, this dissociation step is rapid because the *trans* influence of the strongly σ-donating L ligand (a phosphine or a NHC) weakens the Ru-P bond. In our case, unlike conventional Ru metathesis catalysts, we noticed that the Ru-P₂ bond *trans* to the sulfonate is short, and one could question whether dissociation of PPh₃ would in fact occur. PPh₃ substitution by the more basic PCy₃, which most likely occurs via dissociation of PPh₃ first (as the complex is 18e⁻), was found to occur smoothly on **1** (Figure 2.8), yielding complexes **9**.

Table 2. Survey of the catalytic activity of catalysts 1-3 and 9 with different substrates S (Scheme 2.6)

Entry	Cat.	S	[S]/[Cat]	t [h]	yield [%]
1 ^a	1b	10	100	0.75	90
2 ^a	1b	10	100	3	95
3 ^a	1b	10	500	0.75	47
4 ^a	1b	10	500	3	77
5 ^b	1b	10	2000	0.45	19
6 ^a	1a	10	100	5.75	14
7 ^a	1a	10	100	23	35
8 ^a	1a	10	100	72	45
9 ^a	9a	10	100	0.75	59
10 ^a	G1	10	100	0.75	91
11 ^a	G1	10	500	0.75	23
12 ^a	G2	10	100	0.75	99
13 ^a	G2	10	500	0.75	99
14 ^a	2b	10	100	23	52
15 ^a	2b	10	100	72	85
16 ^a	3a	10	100	21	15
17 ^a	1b	11	100	2	18
18 ^a	1b	11	100	20	41
19 ^a	1b	11	20	20	61
20 ^a	1b	12	100	20	35
21 ^c	1b	13	1500	0.15	90
22 ^d	1b	13	17000	0.3	70
23 ^e	1a	14	100	22	33
24 ^f	1b	14	1000	1	55
25 ^g	1b	15	100	2.7	55
26 ^g	1b	15	100	23	62

a. [S] = 0.02 mol/L – reflux, CDCl₃. b. [S] = 0.02 mol/L – toluene, 80 °C c. [S] = 4 · 10⁻³ mol/L – room temperature, CDCl₃, (Z:E = 30:70) d. S = 1.3 mol/L – room temperature, toluene (Z:E = 28:72). e. [S] = 0.5 mol/L, room temperature, CDCl₃, (Z:E = 40:60) f. [S] = 1 mol/L, room temperature, CDCl₃, (Z:E = 50:50) g. neat, T = 60 °C (Z:E = 30:70)

The activity of catalysts **1-3** and **9a** were assessed in ring-closing metathesis (RCM) of diethyl diallyl malonate (**10**, Figure 2.9 and 2.10), diallyldiphenyl silane, **11**, linalool, **12**, ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene, **13**, and cyclooctene, **14** and cross-metathesis (CM) of octene, **15**, which are all standard activity beacons for metathesis catalysts (Table 2). These catalysts are all active, with **1b** exhibiting the greatest activity (Figure 2.1) of all of them, probably due to the greater σ -donating character of the P-SO₃ phosphine bearing two cyclohexyl groups. Surprisingly, catalyst **9a** is more active than **1a** which is unexpected as PCy₃, being more donating than PPh₃, should be a worse leaving group. This may be ascribed to a steric effect resulting from the faster dissociation of PCy₃ in order to reduce steric encumbrance around the metal center. Interestingly, catalyst **1b** exhibits an activity which is superior to Grubbs 1st generation catalyst (**G1**) and which approaches Grubbs 2nd generation catalyst (**G2**),⁴⁸ as shown in ring-closing of **10** (entry 4 and 5, 380 turnovers in 45 minutes) or in cross-metathesis of 1-octene (entry 21, 55 turnovers in 2.7 hours). Compound **5a** was found to be inactive despite several attempts to make it react, even at high temperature (for example ROMP of **13**, [**13**]:[**5**] = 250 : 1, T = 80 °C in toluene, and RCM of **10**, [**10**]:[**5**] = 100 : 1, T = 60 °C in CDCl₃). These preliminary activity results clearly illustrate the interesting potential of the sulfonate ligand in the design of novel metathesis catalysts.

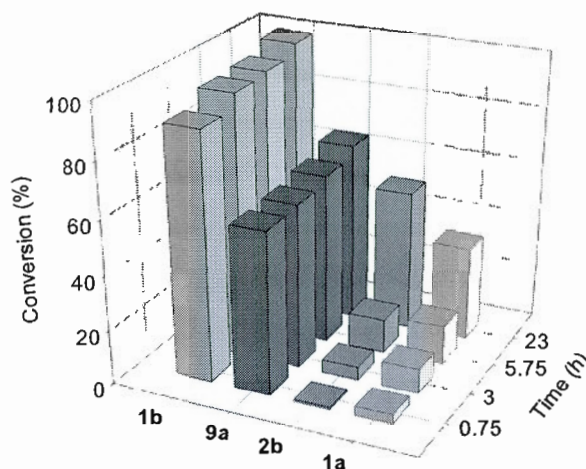


Figure 2.10 Comparison of the RCM kinetics of 10 with various catalysts. Conditions: 10 = 0.02 M; 1 mol % of catalyst, CDCl_3 , reflux (^1H NMR measurements).

2.4 Conclusion

In summary, chelating phosphine sulfonates and more generally chelating sulfonated ligands have been exploited with great success for Pd and Ni catalytic chemistry,²⁴ because of their remarkable electronic asymmetry as well as their geometric flexibility. Their installation on ruthenium alkylidenes has been presented for the first time here, yielding olefin metathesis catalysts with an activity which surpasses the activity of comparable non chelating phosphine catalysts. It clearly ensues that sulfonate anionic donors are interesting for the design of highly active metathesis catalysts (sulfonated NHCs are currently under scrutiny in our group). Furthermore, these catalysts are active, despite both X ligands being in a *cis* position, and the formal electron count of the catalyst being 18e⁻. Such surprising features are bound to lead to novel mechanistic and structural studies, which should guide the design of more active metathesis catalysts departing from the conventional 16e- $\text{RuX}_2(=\text{CHR})\text{L}_1\text{L}_2$ pattern.

2.5 Experimental section

2.5.1 General Procedure

All manipulations were done under inert atmosphere using standard Schlenck and cannula techniques. Dry, oxygen-free solvents were obtained using from a solvent purification system. RuCl_3 , 1,1-diphenyl-2-propyn-1-ol and trifluoromethanesulfonic acid were bought from Sigma-Aldrich and used without further purification. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]^{49}$, $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})]^{50}$, phosphines **0a**⁵¹, **0b**⁵² and **0c**²⁹, $(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$,⁵³ and $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=CH-o-OMeC}_6\text{H}_4)\text{PPh}_3$ (**7**)⁵⁴ were synthesized according to published procedures. ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectra were recorded on a 600MHz or a 300 MHz spectrometer at ambient temperature. NMR spectra were reported relative to external 85% H_3PO_4 (^{31}P) or internal TMS (^1H , ^{13}C). Mass-spectrometry (MS) analyses were performed using a Time-of-Flight LC/MS liquid chromatography coupled to a MS spectrometer. Data were collected in positive reflection mode. Analyte solutions were prepared in CH_2Cl_2 at concentrations of 1 mg/mL. Elemental analysis was performed by the Service d'Analyses Elementaires, Departement de Chimie, Université de Montréal. Crystallographic analysis was performed at the X-ray crystallography laboratory of the University of Delaware, Dept of Chemistry and Biochemistry.

2.5.2 $(\text{PPh}_3)[\text{P}(-6\text{-SO}_3\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{Ph})_2]\text{Cl-Ru}=\text{CH-Ph}$ (**1a**):

Inside a dry box, 100 mg (0.127 mmol, 1.0 eq) of $(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ and 87 mg (0.254 mmol, 2.2 eq) of **0a** were weighed in a vial to which 5 mL of CH_2Cl_2 were added. The solution was first stirred at room temperature for 30 min, was then filtered on Celite, and the solvent evaporated. Methanol was added to wash the crude, the supernatant was removed and the crude was dried *in vacuo* to give the desired product as a brown solid (76.8 mg, 0.093 mmol, 73%).

The product could also be further purified by passing the residue through a column of silica gel (CH_2Cl_2 : diethyl ether = 87:13 v:v).

The progress of the compound over the column was monitored visually (purple band). Air stable crystals were obtained by slow diffusion of diethyl ether in CH_2Cl_2 .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 15.64 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 15.4$, $^3J_{\text{HP}} = 12.7$ Hz, 1H, Ru=CH), 7.83 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 11.5$, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 5H), 7.58 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 14.2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H), 7.49 – 7.23 (m, 8H), 7.17 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 16.7$, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 6H), 7.10 – 6.97 (m, 3H), 6.89 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, 5H), 6.83 – 6.75 (m, 2H), 5.84 – 5.54 (m, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 321.26 (s), 149.96 (s), 145.28 (d), 134.92 (s), 133.08 (m), 132.18 (s), 131.42 (m), 129.84 (d), 128.90 (s), 128.37 (m), 126 (dd). ^{31}P NMR (CDCl_3) δ = 53.50 (d, $^2J_{\text{PP}} = 34.8$ Hz), 20.42 (d, $^2J_{\text{PP}} = 34.8$ Hz). Anal Calcd for $\text{RuC}_{43}\text{H}_{35}\text{P}_2\text{SO}_3\text{Cl} \cdot 0.82 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1 molecule of CH_2Cl_2 was found in the solid state structure of **1a**): C, 58.40; H, 4.18. Found: C, 58.41; H, 4.06. Anal Calcd for $\text{RuC}_{43}\text{H}_{35}\text{P}_2\text{SO}_3\text{Cl} \cdot 0.85\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 58.36; H, 4.10. Found: C, 58.41; H, 4.06 HRMS [ESI^+] $\text{RuC}_{43}\text{H}_{35}\text{P}_2\text{SO}_3\text{Cl}$ Calcd: 795.0903 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, Found: 795.0348 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

2.5.3 $(\text{PPh}_3)[\text{P}(-6-\text{SO}_3-\text{C}_6\text{H}_4)(\text{Cy})_2]\text{Cl}-\text{Ru}=\text{CH}-\text{Ph}$ (**1b**):

Inside a drybox, 100 mg (0.127 mmol, 1.0 eq) of $(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$, 100 mg (0.279 mmol, 2.2 eq) of **0b**, and K_2CO_3 (35 mg, 0.279 mmol, 2.2 eq) were weighed in a vial and 5 ml of CH_2Cl_2 were added. The suspension was stirred at room temperature for 60 min. The solution was filtered on basic alumina oxide and the solvent evaporated. Fresh diethyl ether was added to wash the green solid before drying *in vacuo* (50.9 mg, 0.06 mmol, 48%). The product was purified by silica gel chromatography (CH_2Cl_2 : diethyl ether = 87:13 v:v). Crystals were obtained by slow diffusion of diethyl ether in CH_2Cl_2 .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 20.29 (d, $^3J_{\text{HP}} = 2.6$ Hz, 1H), 7.87 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, 1H), 7.65 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 3H), 7.59 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} =$

7.7 Hz, 2H), 7.49 – 7.43 (m, 3H), 7.41 – 7.33 (m, 10H), 7.32 – 7.28 (m, 3H), 7.17 (s, 1H), 7.00 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 15.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H), 3.53 – 3.28 (m, 2H), 1.97 – 1.20 (m, 16H), 1.21 – 1.08 (m, 4H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 443.88 (s), 134.75 (s), 133.34 (s), 132.56 – 131.57 (m), 130.33 (s), 128.42 (t, $J = 13.7$ Hz), 30.93 (s), 26.31 (s). ^{31}P NMR (122 MHz, CDCl_3) δ 30.69 (d, $^2J_{\text{PP}} = 268.7$ Hz), 11.83 (d, $^2J_{\text{PP}} = 268.7$ Hz). Anal Calcd for $\text{RuC}_{43}\text{H}_{47}\text{P}_2\text{SO}_3\text{Cl}\cdot 0.3\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot 0.1\text{Et}_2\text{O}$: C, 59.97; H, 5.60. Found: C, 59.95; H, 5.61. HRMS $[\text{ESI}^+]$ $\text{RuC}_{43}\text{H}_{47}\text{P}_2\text{SO}_3\text{Cl}$ Calcd: 807.1764 $[\text{M}\cdot\text{Cl}]^+$, Found: 807.1223 $[\text{M}\cdot\text{Cl}]^+$.

2.5.4 $(\text{PPh}_3)[\text{P}(-6\text{-SO}_3\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{Ph})(^t\text{Bu})]\text{Cl}\text{-Ru}=\text{CH}\text{-Ph}$ (1c):

Inside a drybox, 130 mg (0.164 mmol, 1.0 eq) of $(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$, 56 mg (0.180 mmol, 1.1 eq) of ligand **0c**, and K_2CO_3 (35 mg, 0.279 mmol, 2.2 eq) were weighed in a vial and 5 ml of CH_2Cl_2 were added. The suspension was stirred at room temperature for 30 min. The solution was filtered on basic alumina oxide and the solvent evaporated. The resulting brown solid was found to be partially soluble in diethyl ether and in pentane, which rendered further purification difficult. The spectroscopic data obtained here are for the crude product.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 15.73 (t, $^3J_{\text{HP}} = 16.3$ Hz, 1H), 7.8–6.4 (m, 30H), 1.3–1.1 (m, 9H), ^{31}P NMR (122 MHz, CD_2Cl_2) δ 53.67 (d, $^2J_{\text{PP}} = 41.5$ Hz), 20.11 (d, $^2J_{\text{PP}} = 41.5$ Hz).

2.5.5 $[\text{P}(-6\text{-SO}_3\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{Cy})_2]\text{Cl}\text{-Ru}(=\text{CH}\text{-OMe}\text{-C}_6\text{H}_4)$ (2b):

Inside a glove box, $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{CH}\text{-}o\text{-OMeC}_6\text{H}_4)\text{PPh}_3$ (**7**) (40 mg, 0.073 mmol, 1.0 eq) and **0b** (61.5 mg, 0.173 mmol, 2.4 eq) were added in a Schlenk flask containing 4 mL of CHCl_3 . The flask was equipped with a condenser and the mixture was heated at 60 °C for 24h.

The solvent was evaporated and the crude was passed through a silica gel column using CH_2Cl_2 : CH_3OH = 10:1 v:v as eluent to yield a green solid (17.3 mg, 0.029 mmoles, y = 40%)

^1H NMR (300 MHz, Acetone) δ 18.08 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 6.4 Hz, 1H), 7.82 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 1H), 7.72 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 11.9 Hz, 1H), 7.66 – 7.58 (m, 1H), 7.38 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.2 Hz, 2H), 7.35 – 7.27 (m, 2H), 7.16 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, 1H), 4.27 (s, 3H), 1.83 – 0.46 (m, 22H). ^{31}P NMR (122 MHz, Acetone) δ 54.77 (s). Anal Calcd for $\text{RuC}_{26}\text{H}_{34}\text{PSO}_4\text{Cl} \cdot 0.2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 50.17; H, 5.48. Found: C, 50.19; H, 4.42 HRMS $[\text{ESI}^+]$ $\text{RuC}_{26}\text{H}_{34}\text{PSO}_4\text{Cl}$ Calcd: 575.0905 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, Found: 575.0958 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

2.5.6 $[\text{P}(-6\text{-SO}_3\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{Ph})(^t\text{Bu})]\text{Cl-Ru}(=\text{CH-}o\text{Me-C}_6\text{H}_4)$ (2c):

Inside a glove box, $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{CH-}o\text{-OMeC}_6\text{H}_4)\text{PPh}_3$ (40 mg, 0.073 mmoles, 1.0 eq) and **0c** (56 mg, 0.173 mmoles, 2.4 eq) were added to a Schlenk flask containing 4 ml of CHCl_3 . The flask was equipped with a condenser and the mixture was heated at 60 °C for 24h. The solvent was evaporated and the crude was passed through a silica gel column using CH_2Cl_2 : CH_3OH = 10:1 v:v as eluent to yield a green solid (25 mg, 0.030 mmoles, y = 41%)

^1H NMR (300 MHz, Acetone- d_6) δ 16.75 (ddd, $^3J_{\text{HP}}$ = 4.1, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.3 Hz, 1H), 7.82 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 1H), 7.72 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 11.9 Hz, 1H), 7.66 – 7.58 (m, 1H), 7.38 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.2 Hz, 2H), 7.35 – 7.27 (m, 2H), 7.16 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, 1H), 4.27 (s, 3H), 1.83 – 0.46 (m, 22H). ^{31}P NMR (122 MHz, Acetone) δ 65.11

2.5.7 $(\text{PPh}_3)[\text{P}(-6\text{-SO}_3\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{Ph})_2]\text{Cl-Ru}=(\text{Ind})$ (3a):

Inside a glovebox, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (100 mg, 0.104 mmoles, 1eq), 1,1-diphenyl-2-propyn-1-ol (33 mg, 0.156 mmoles, 1.5 eq) and 43 mg (0.125 mmoles 1.2 eq) of ligand **0a** were weighed in a 50 ml Schlenk flask. After adding 10 mL of CH_2Cl_2 , the mixture was brought to reflux for 60 min.

The solvent was evaporated and the green crude (73 mg, 0.079 mmol, 75%) was purified through column chromatography on silica-gel (CH_2Cl_2 : diethyl ether = 87:13 v:v) (63 mg, 65%). Crystals were obtained by slow diffusion of diethyl ether in CH_2Cl_2 .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 1H), 8.26 – 8.17 (m, 2H), 7.95 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 1H), 7.69 – 7.34 (m, 19H), 7.29 – 6.95 (m, 13H), 6.62 (ddd, $^3J_{\text{HP}} = 29.0$, $^3J_{\text{HP}} = 14.8$, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 3H), 5.36 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 148.92 – 147.39 (m), 135.51 – 134.76 (m), 134.41 – 134.03 (m), 133.50 – 133.11 (m), 131.48 (s), 130.14 (s), 129.80 – 129.62 (m), 129.28 (s), 128.75 (s), 128.68 – 128.58 (m), 128.56 – 128.48 (m), 127.91 (d, $J = 9.8$ Hz), 126.94 (s), 118.43 (s), 68.37 – 62.15 (m), 17.17 – 14.06 (m). ^{31}P NMR (122 MHz, CDCl_3) δ 48.87 (d, $^2J_{\text{PP}} = 34.6$ Hz), 19.90 (d, $^2J_{\text{PP}} = 34.6$ Hz). Anal Calcd for $\text{RuC}_{51}\text{H}_{39}\text{P}_2\text{SO}_3\text{Cl} \cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (1 molecule of Et_2O was found in the solid state structure of **1a**): C, 65.19; H, 4.61. Found: C, 65.18; H, 4.62. HRMS $[\text{ESI}^+]$ $\text{RuC}_{51}\text{H}_{39}\text{P}_2\text{SO}_3\text{Cl}$ Calcd: 895.940632 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, Found: 895.05554 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

2.5.8 $[\text{P}(-6\text{-SO}_3\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{Ph})_2]_2\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**4a**):

$\text{RuC}_{36}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{S}_2\text{O}_6$ (100 mg, 0.127 mmol) and 1,1-diphenyl-2-propyn-1-ol (39.9 mg, 0.191 mmol, 1.5 eq) were weighed inside a glove box in a 50 ml Schlenk flask. 10 ml of THF were added, and the reaction mixture was heated overnight under reflux under N_2 . The solvent was evaporated and the crude was purified through column chromatography on silica-gel (CH_2Cl_2 :diethyl ether = 87:13 v:v) to give the desired product as a red compound (106.7 mg, 0.109 mmol, 86%). Crystals were obtained by slow diffusion of diethyl ether in CH_2Cl_2 .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.42 (s, 1H), 8.24 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.79 – 7.38 (m, 10H), 7.36 – 6.94 (m, 14H), 6.91 – 5.86 (m, 11H). ^{31}P NMR (122 MHz,

CDCl_3) δ 44.58 – 42.18 (m), 40.88 (s), 38.62 (s), 26.63 – 23.90 (m). Anal Calcd for $\text{RuC}_{51}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 0.55 \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 62.89; H, 3.93. Found: C, 60.66; H, 3.86.

Anal Calcd for $\text{RuC}_{51}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 0.6 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.4 \text{Et}_2\text{O}$: C, 60.59; H, 4.13. Found: C, 60.59; H, 4.14 HRMS $[\text{ESI}^+]$ $\text{RuC}_{51}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{S}_2\text{O}_6$ Calcd: 975.0706 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Found: 975.0681 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2.5.9 $[\text{P}(-6\text{-SO}_3\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{Ph})_2]_2\text{Ru}=(\text{Ind})$ (5a) :

In a 50 ml round bottom flask, 132 mg, 0.168 mmoles of **4a** was added to 10 ml of CH_2Cl_2 . The mixture was cooled to -78°C , and $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (126 mg, 0.841 mmoles, 5 eq) were added. The mixture was stirred for 2h at -78°C . Alumina oxide basic grade I (0.5 g) was added, the mixture was stirred for another 10 min and the solution filtered off. The crude was concentrated and passed through a silica gel column (CH_2Cl_2 :Ether: 100:15) to yield a green solid (161.3 mg, 0.165 mmoles, 98%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 1H), 8.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H), 7.53 (d, $^3J_{\text{HP}} = 13.2$ Hz, 4H), 7.45 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 15.3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4H), 7.27 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 5H), 7.21 – 7.11 (m, 8H), 7.05 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 13.9$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H), 6.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H), 6.81 (dt, $^3J_{\text{HP}} = 18.4$, $^3J_{\text{HH}} = 9.8$ Hz, 11H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 137.39 – 136.85 (m), 134.65 (s), 133.91 (s), 133.65 (s), 133.49 – 133.37 (m), 130.87 (s), 130.33 (s), 130.02 (s), 128.64 (d, $J = 9.2$ Hz), 128.00 – 127.58 (m), 127.17 (s), 118.98 – 118.52 (m), 62.10 (s), 29.10 (s). ^{31}P NMR (122 MHz, CDCl_3) δ 35.54 (s). Anal Calcd for $\text{RuC}_{51}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{Et}_2\text{O}$: C, 62.41; H, 4.35. Found: C, 61.74; H, 4.56. Anal Calcd for $\text{RuC}_{51}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 0.35\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 1.05\text{Et}_2\text{O}$: C, 61.69; H, 4.59. Found: C, 61.74; H, 4.56. HRMS $[\text{ESI}^+]$ $\text{RuC}_{51}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{S}_2\text{O}_6$ Calcd: 975.0706 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Found: 975.0782 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2.5.10 (PCy₃)[P(-6-SO₃-C₆H₄)(Ph)₂]Cl₂Ru=CH-Ph (9a):

Inside a dry box, 100 mg (0.123 mmol) of (PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh⁵ and 63 mg (0.183 mmol, 1.5 eq) of 2-(diphenylphosphanyl) benzenesulfonic acid³ were weighed in a vial and 5 ml of CH₂Cl₂ were added. The solution was stirred at room temperature for 30 min. The solution was filtered on Celite, and the solvent evaporated. Ether was then added on the crude and stirred for another 60 min.

The mother liquid was taken off and the crude was dried in vacuum to yield the desired product as a green solid (42.5 mg, 0.0502 mmol, 42%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 17.40 (dd, ³J_{HP} = 16.3, ³J_{HH} = 9.7 Hz, 1H), 8.06 – 7.89 (m, 5H), 7.51 – 7.30 (m, 5H), 7.25 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H), 7.15 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H), 7.07 (dd, ³J_{HP} = 16.8, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 4H), 6.98 – 6.88 (m, 2H), 6.53 (t, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 1H), 2.02 (dd, ³J_{HP} = 22.7, ³J_{HP} = 11.3 Hz, 3H), 1.82 (s, 4H), 1.74 (d, ³J_{HP} = 11.3 Hz, 4H), 1.65 – 1.41 (m, 13H), 1.33 (s, 4H), 1.24 – 0.91 (m, 8H), 0.79 (d, ³J_{HP} = 12.7 Hz, 1H). ³¹P NMR (122 MHz, CDCl₃) δ 49.17 (d, ²J_{PP} = 29.4 Hz), 15.73 (d, ²J_{PP} = 29.4 Hz). Anal Calcd for RuC₄₃H₅₃P₂SO₃Cl · CH₂Cl₂: C, 56.62; H, 5.94. Found: C, 56.43; H, 6.01. HRMS [ESI⁺] RuC₄₃H₅₃P₂SO₃Cl Calcd: 813.2234 [M-Cl]⁺, Found: 813.2199 [M-Cl]⁺.

2.5.11 (PCy₃)[P(-6-SO₃-C₆H₄)(Cy)₂]Cl₂Ru=CH-Ph (9b):

Inside a drybox, 90 mg (0.108 mmol, 1.0 eq) of catalyst 1b; 67 mg (0.238 mmol, 2.2 eq) of PCy₃ were weighed in a vial and 5 ml of CH₂Cl₂ were added. The suspension was stirred at room temperature for 60 min. The solution was filtered on Celite and the solvent evaporated. The resulting green solid was found to be the mix of catalyst 1b and of 9b, which were not readily separated by column chromatography (¹H NMR yield 60%).

^{31}P NMR (122 MHz, CDCl_3) δ 26.37 (d, $^2J_{\text{PP}} = 239.8$ Hz), 7.65 (d, $^2J_{\text{PP}} = 239.8$ Hz).

2.5.12 General procedure for RCM tests

Inside a drybox, 1.7 mg of catalyst **1b** was weighed in a vial and 1 mL of CDCl_3 was added ($c = 2 \times 10^{-3}$ mol/L). In a separate vial, **10** (48 mg, 0.2 mmol) was added to 1 mL of CDCl_3 . The combined solutions ($[\textbf{10}] : [\textbf{1b}] = 100$) were stirred at 60°C on a 'Heat on Block' System carousel 12 Plus from Radleys Technologies. The conversion of **10** into diethyl-3-cyclopentene-1,1-dicarboxylic acid was followed by ^1H NMR. The conversion was calculated by integrating the ^1H resonance corresponding to the product at 2.94 ppm and the resonance of the starting material at 2.58 ppm.

2.5.13 General procedure for ROMP tests

Inside a vial, 1 mg of catalyst **1b** (0.0012 mmol, 1 eq) was dissolved in 1 mL of CDCl_3 . In a 10 mL round-bottom flask, 130 mg of **14** (1.2 mmol, 1000 eq) were combined with the catalytic solution, and was heated for 1 hour at 60°C . The reaction was stopped by adding 1 mL of ethyl vinyl ether. The polymer was collected by methanol precipitation.

2.5.14 General procedure for CM tests

Inside a vial, 1.1 mg of catalyst **1b** (0.0012 mmol, 1 eq) was dissolved in 1 mL of CDCl_3 . In a small vial, 20 μL of **15** (0.127 mmol, 100 eq) were stirred at 60°C on 'Heat on Block' System carousel 12 Plus from Radleys Technologies. The conversion was measured by ^1H NMR analysis of the mixture.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Procedure for variable temperature NMR experiments, NMR spectra, MS spectra and CIF files. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

* email : claverie.jerome@uqam.ca

Notes

The authors declare no competing financial interests.

ACKNOWLEDGMENT

Prof Glenn Yap (University of Delaware) is acknowledged for X-ray crystallographic analysis. This work was supported by the NSERC Discovery program, using an infrastructure supported by the NanoQuébec major infrastructure program and the FRQNT center fund.

2.6 References

- (1) Grubbs, R. H. *Tetrahedron* **2004**, 60, 7117–7140.
- (2) Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3760–3765.
- (3) Fürstner, A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2000**, 39, 3012–3043.
- (4) Fogg, D.; Conrad, *Curr. Org. Chem.* **2006**, 10, 185–202.
- (5) Deraedt, C.; D'Halluin, M.; Astruc, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4881–4908.
- (6) Endo, K.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8525–8527.
- (7) Keitz, B. K.; Endo, K.; Herbert, M. B.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9686–9688.
- (8) Keitz, B. K.; Endo, K.; Patel, P. R.; Herbert, M. B.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 693–699.
- (9) Cannon, J. S.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, 52, 9001–9004.
- (10) Endo, K.; Herbert, M. B.; Grubbs, R. H. *Organometallics*. **2013**, 32, 5128–5135.
- (11) Hartung, J.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10183–10185.
- (12) Khan, R. K. M.; O'Brien, R. V.; Torker, S.; Li, B.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12774–12779.
- (13) Khan, R. K. M.; Zhugralin, A. R.; Torker, S.; O'Brien, R. V.; Lombardi, P. J.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12438–12441.
- (14) Rosebrugh, L. E.; Herbert, M. B.; Marx, V. M.; Keitz, B. K.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1276–1279.

- (15) Rosebrugh, L. E.; Marx, V. M.; Keitz, B. K.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10032–10035.
- (16) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1746–1787.
- (17) Occhipinti, G.; Bjørsvik, H.-R.; Törnroos, K. W.; Jensen, V. R. *Organometallics* **2007**, 26, 5803–5814.
- (18) Chang, S.; Jones, L.; Wang, C.; Henling, L. M.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **1998**, 17, 3460–3465.
- (19) Snelgrove, J. L.; Conrad, J. C.; Eelman, M. D.; Moriarty, M. M.; Yap, G. P. A.; Fogg, D. E. *Organometallics* **2005**, 24, 103–109.
- (20) Snelgrove, J. L.; Conrad, J. C.; Yap, G. P. A.; Fogg, D. E. *Inorg Chim. Acta.* **2003**, 345, 268–278.
- (21) Blacquiere, J. M.; McDonald, R.; Fogg, D. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3807–3810.
- (22) Torker, S.; Müller, A.; Sigrist, R.; Chen, P. *Organometallics* **2010**, 29, 2735–2751.
- (23) Torker, S.; Müller, A.; Chen, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3762–3766.
- (24) Nakamura, A.; Anselment, T. M. J.; Claverie, J.; Goodall, B.; Jordan, R. F.; Rieger, B.; Sen, A.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Nozaki, K. *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1438–1449.
- (25) Jiang, F.; Yuan, K.; Achard, M.; Bruneau, C. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 10343–10352.
- (26) Sundararaju, B.; Achard, M.; Demerseman, B.; Toupet, L.; Sharma, G. V. M.; Bruneau, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2782–2785.
- (27) Piche, L.; Daigle, J.-C.; Claverie, J. P. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7836–7838.
- (28) Sundararaju, B.; Tang, Z.; Achard, M.; Sharma, G. V. M.; Toupet, L.; Bruneau, C. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 3141–3146.

- (29) Piche, L.; Daigle, J.-C.; Rehse, G.; Claverie, J. P. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 3277–3285.
- (30) Dias, E. L.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3887–3897.
- (31) Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6543–6554.
- (32) Zhou, X.; Jordan, R. F. *Organometallics* **2011**, 30, 4632–4642.
- (33) Zhou, X.; Bontemps, S.; Jordan, R. F. *Organometallics* **2008**, 27, 4821–4824.
- (34) Vela, J.; Lief, G. R.; Shen, Z.; Jordan, R. F. *Organometallics* **2007**, 26, 6624–6635.
- (35) Fürstner, a; Guth, O.; Döffels, A.; Seidel, G.; Liebl, M.; Gabor, B.; Mynott, R. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4811–4820.
- (36) Harlow, K. J.; Hill, A. F.; Wilton-ely, J. D. E. T. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1999**, 2, 285–291.
- (37) Jafarpour, L.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **1999**, 2, 5416–5419.
- (38) Castarlenas, R.; Vovard, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 4079–4089.
- (39) Werner, H.; Bosch, M.; Schneider, M. E.; Hahn, C.; Kukla, F.; Manger, M.; Windmüller, B.; Weberndörfer, B.; Laubender, M. *J. Chem. Soc. Dalt.* 3549–3558.
- (40) Kabro, A.; Ghattas, G.; Roisnel, T.; Fischmeister, C.; Bruneau, C. *Dalt. Trans.* **2012**, 41, 3695–3700.
- (41) Antonucci, A.; Bassetti, M.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H.; Pasquini, C. *Organometallics* **2010**, 29, 4524–4531.
- (42) Solin, N.; Szabó, K. J. *Organometallics* **2001**, 20, 5464–5471.
- (43) (a) Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F.; Knowles, D. R. T.; O’Leary, S.; Maitlis, P. M.; Gusev, O. *J. Organomet. Chem.* **1998**,

- 558, 163–170. (b) Noels, A. F.; Demonceau, A. *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, 11, 602–609.
- (44) Koh, M.J.; Khan, R.K.M.; Torker, S.; Hoveya, A.H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1968–1972.
- (45) Pump, E.; Fischer, R. C.; Slugovc, C. *Organometallics* **2012**, 31, 6972–6979.
- (46) Hansen, S. M.; Rominger, F.; Metz, M.; Hofmann, P. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 557–566.
- (47) Credendino, R.; Poater, A.; Ragone, F.; Cavallo, L. *Cat Sci. Tec.* **2011**, 1, 1287.
- (48) Bieniek, M.; Michrowska, A.; Usanov, D. L.; Grela, K. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 806–818.
- (49) Stephenson, T. A.; Wilkinson, G. *J. Inorg. Nucl. Chem* **1966**, 28, 945–956.
- (50) Evans, I. P.; Spencer, A.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1973**, 204–209.
- (51) Piche, L.; Daigle, J.-C.; Poli, R.; Claverie, J. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 29, 4595–4601.
- (52) Ito, S.; Munakata, K.; Nakamura, A.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14606–7.
- (53) Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100–110.
- (54) Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. A.; Bonitatebus, P. J.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 791–799.

CHAPITRE III

Supporting Information de l'article scientifique

18 electron Ruthenium phosphines sulfonates Catalysts for olefin metathesis

Oumar Bashir, Laurence Piché, Jerome P Claverie*

Québec Center for Functional Materials, NanoQAM, Department of Chemistry,
UQAM, Succ Centre Ville CP8888, Montreal, Qc, H3C3P8 Canada

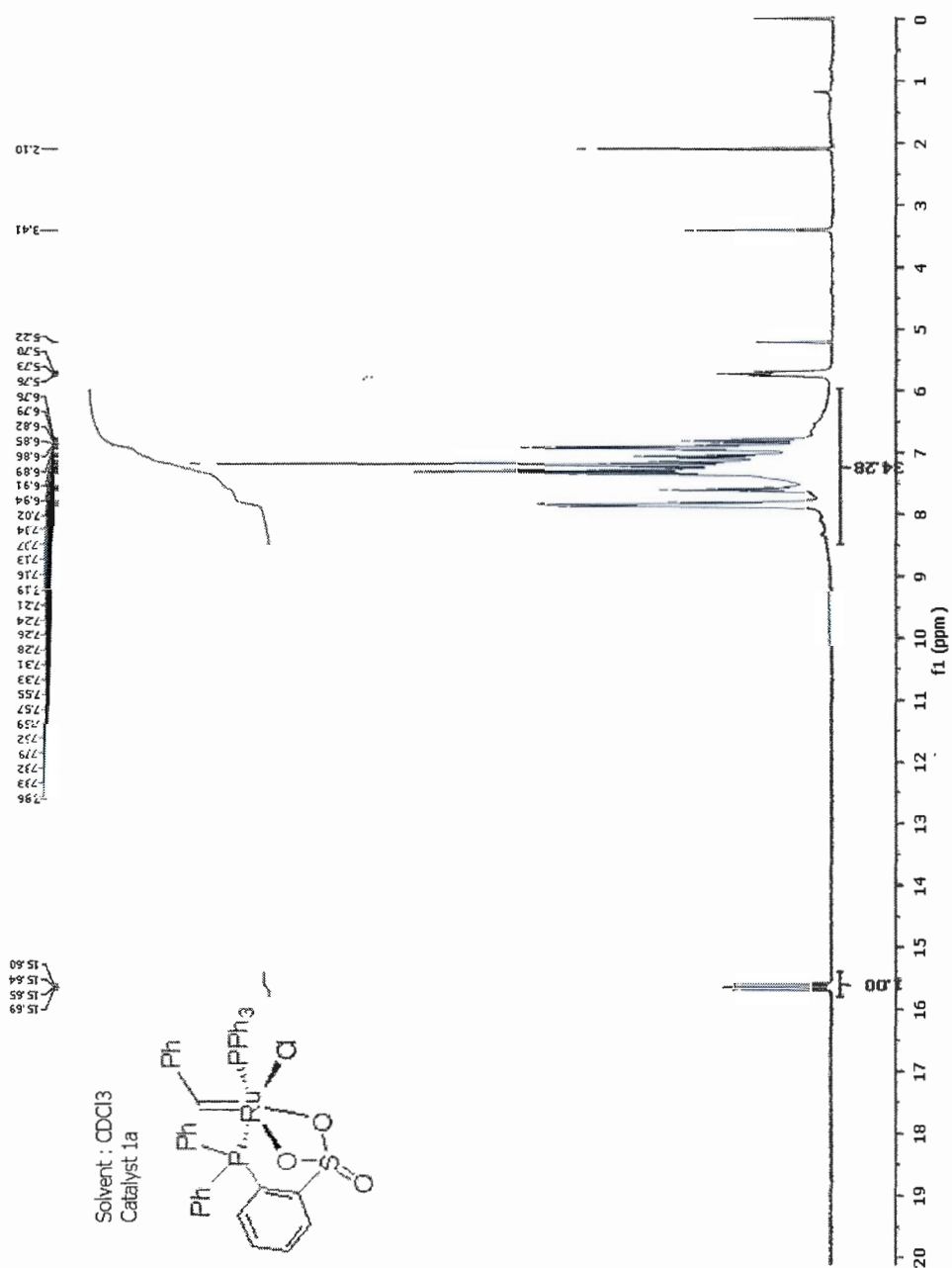


Figure 3.1 ^1H NMR spectrum of catalyst 1a in CDCl_3

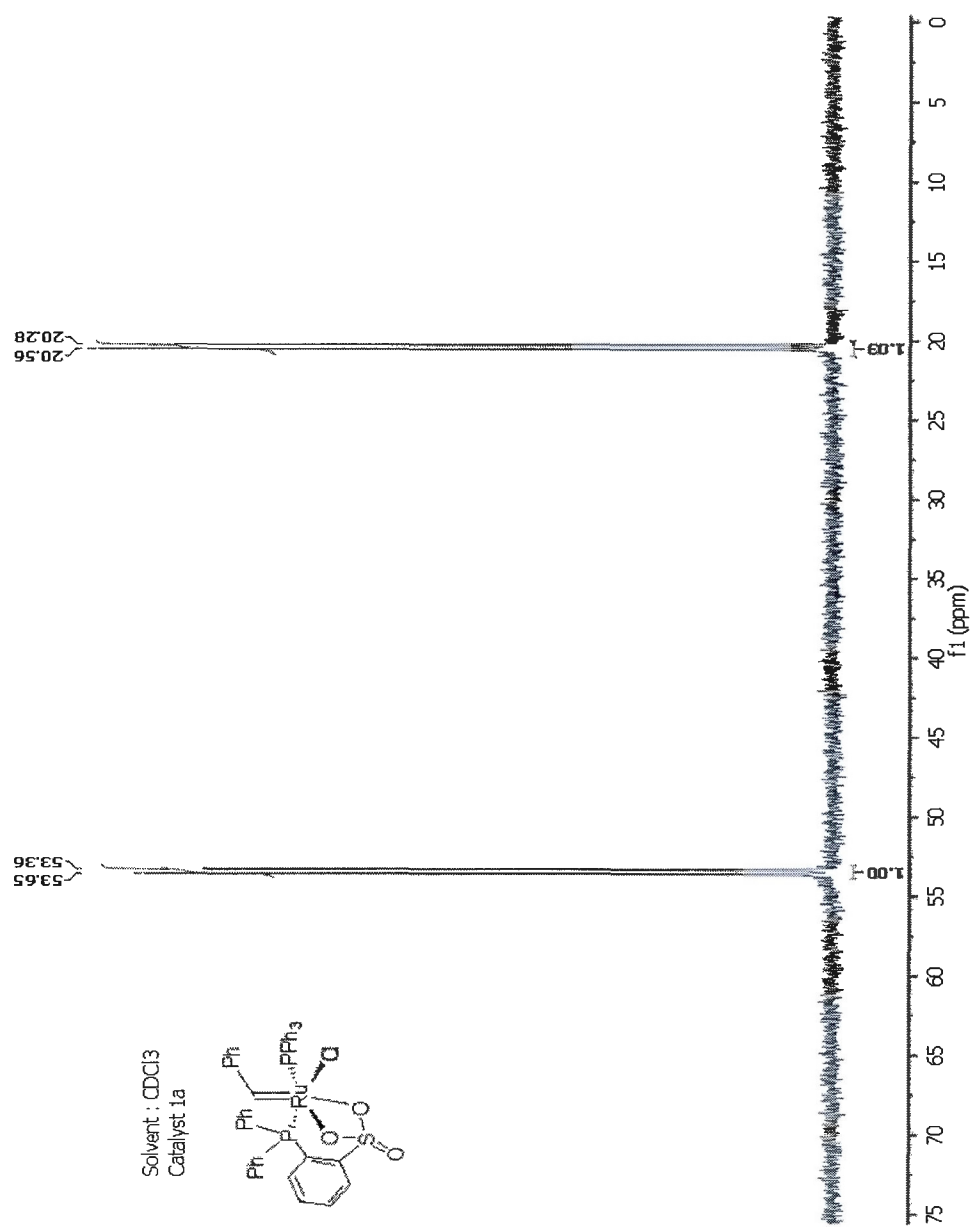


Figure 3.2 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 1a in CDCl_3

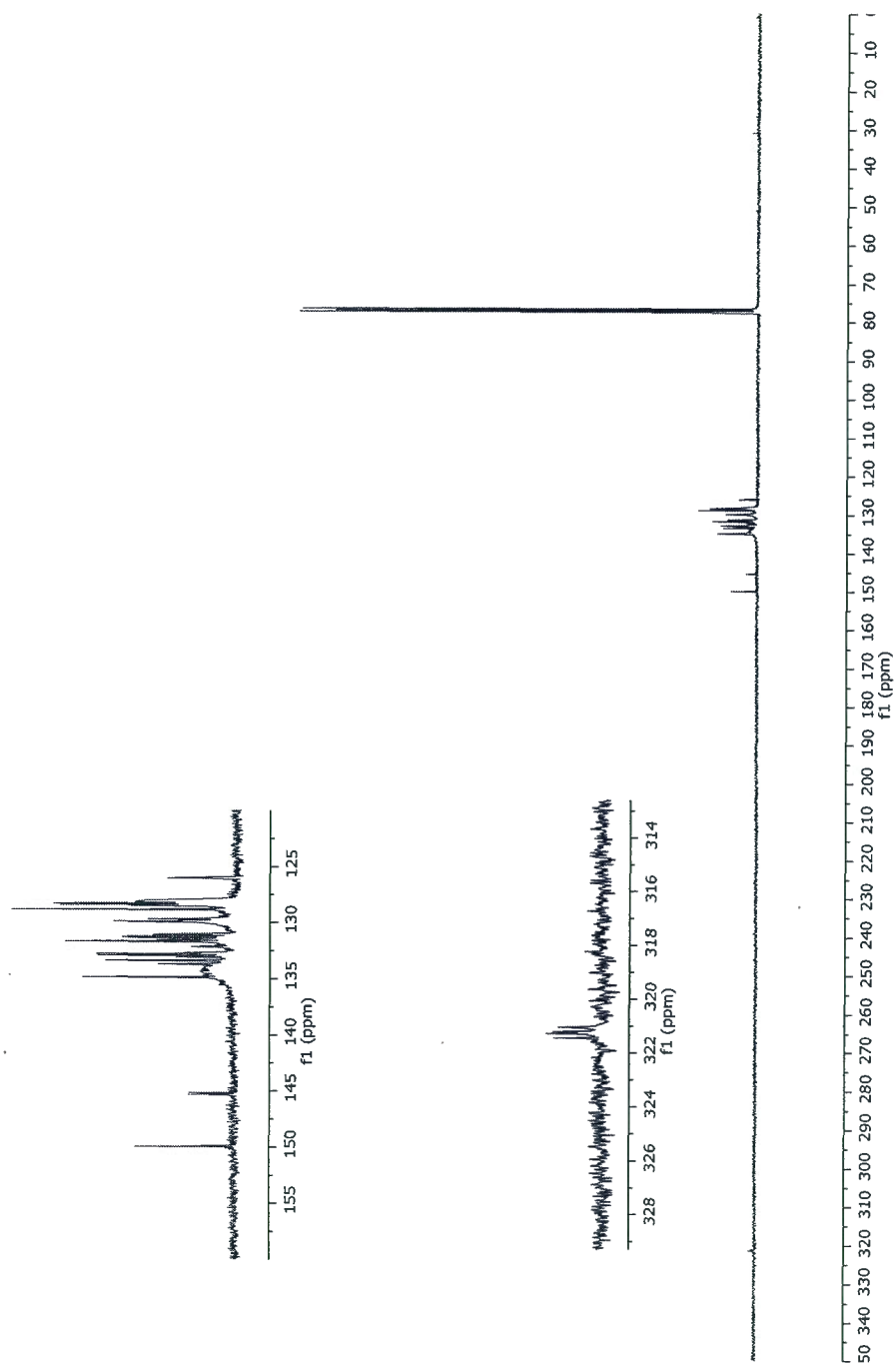


Figure 3.3 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 1a in CDCl_3

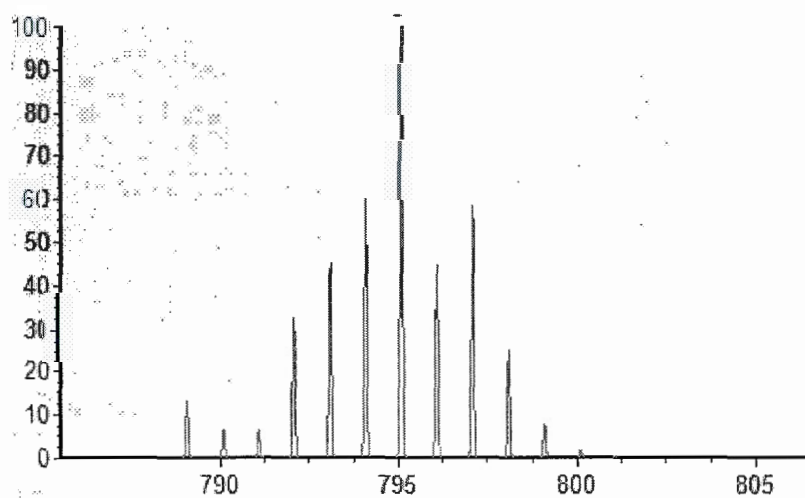
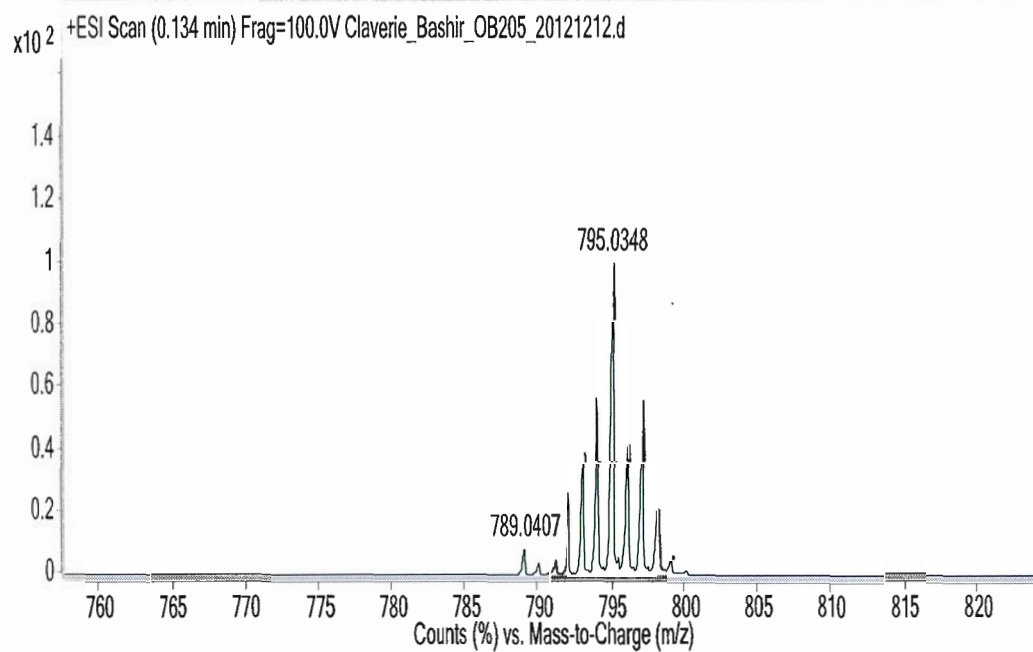


Figure 3.4 Mass spectrum of catalyst 1a (zoom on the parent peak). Top: experimental, bottom: simulated

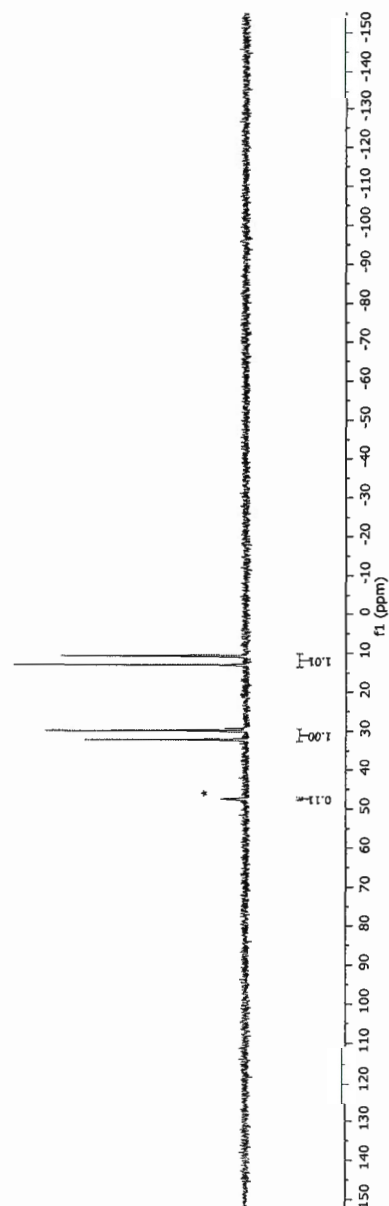


Figure 3.5 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 1b in CDCl_3

* = ligand 0b

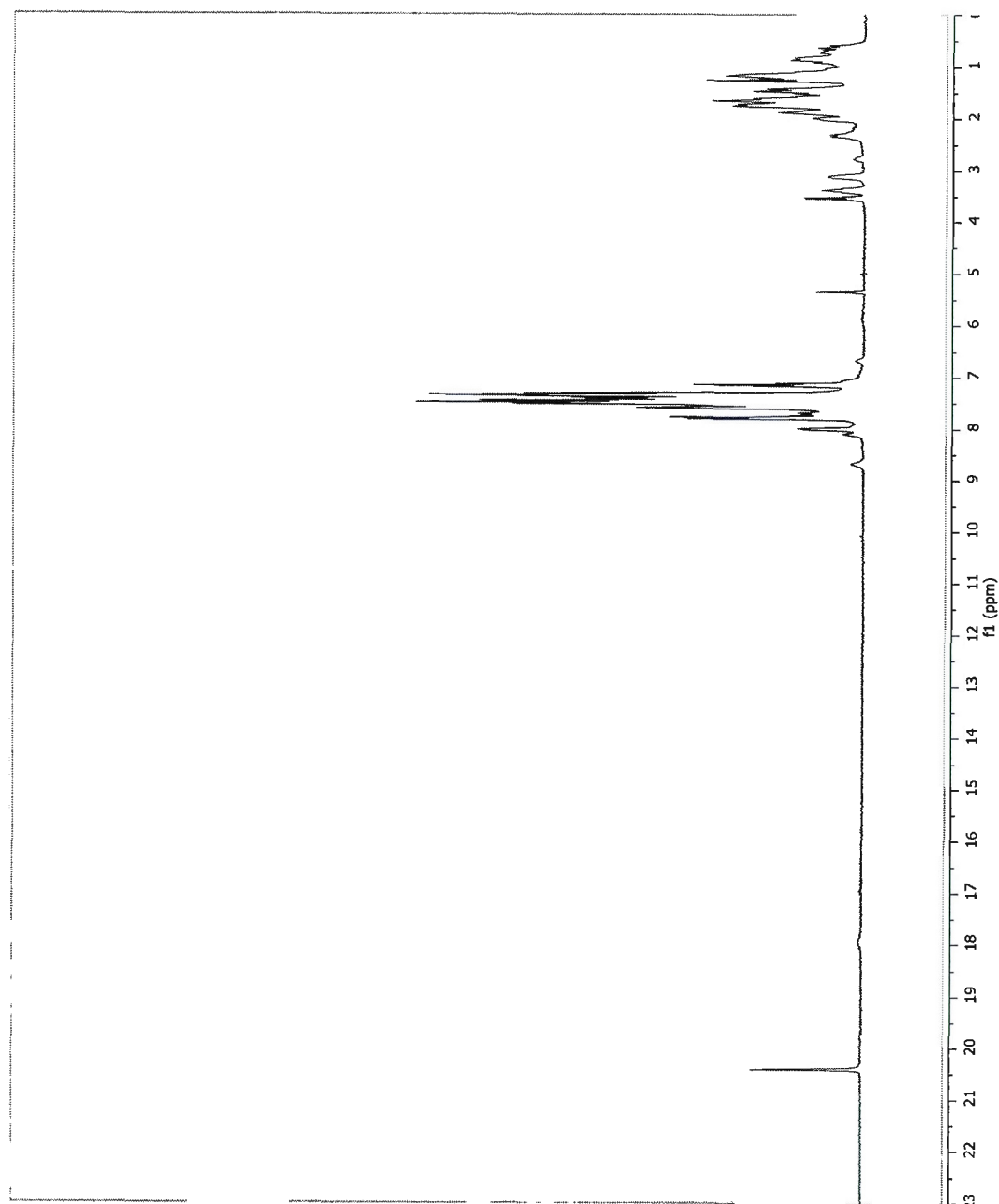


Figure 3.6 ^1H NMR spectrum of catalyst 1b in CDCl_3

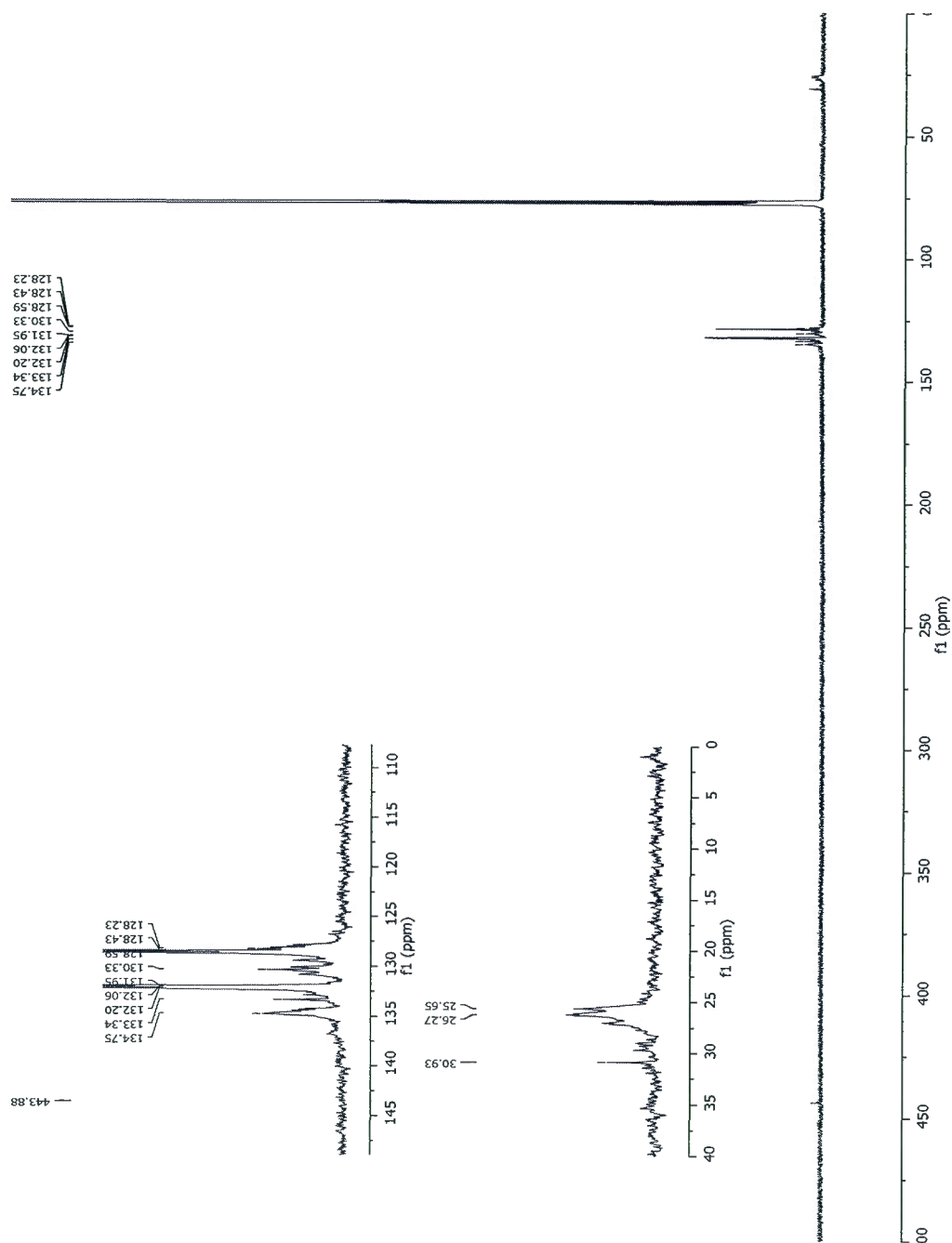


Figure 3.7 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 1b in CDCl_3

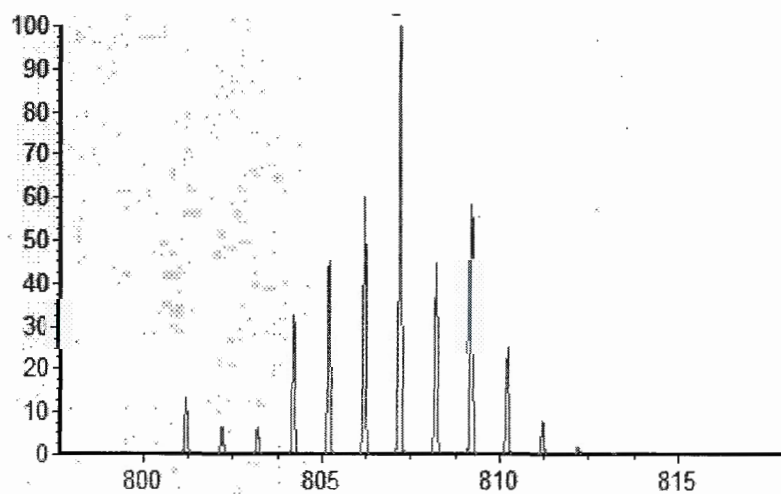
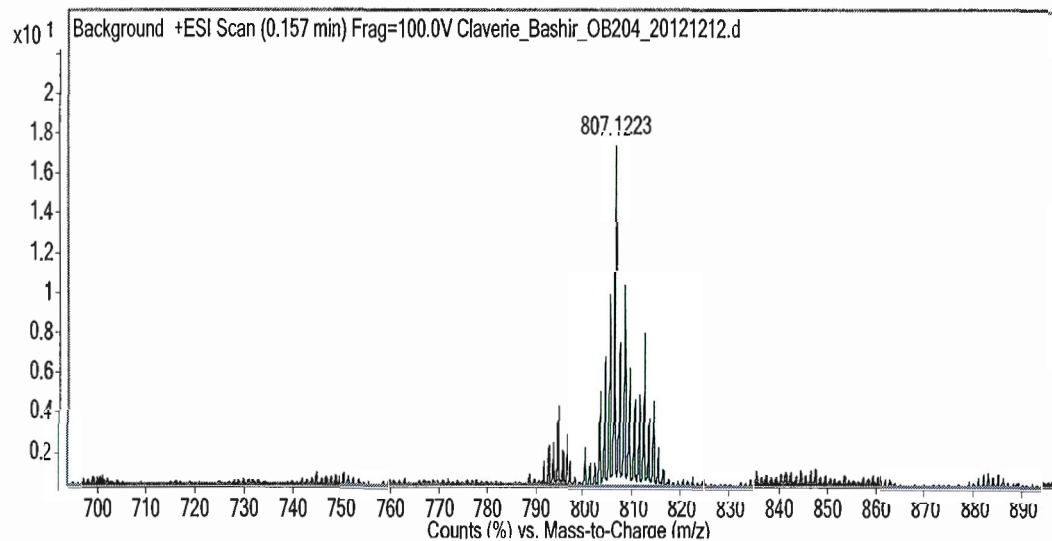


Figure 3.8 Mass spectrum of catalyst 1b (zoom on the parent peak). Top: experimental, bottom: simulated

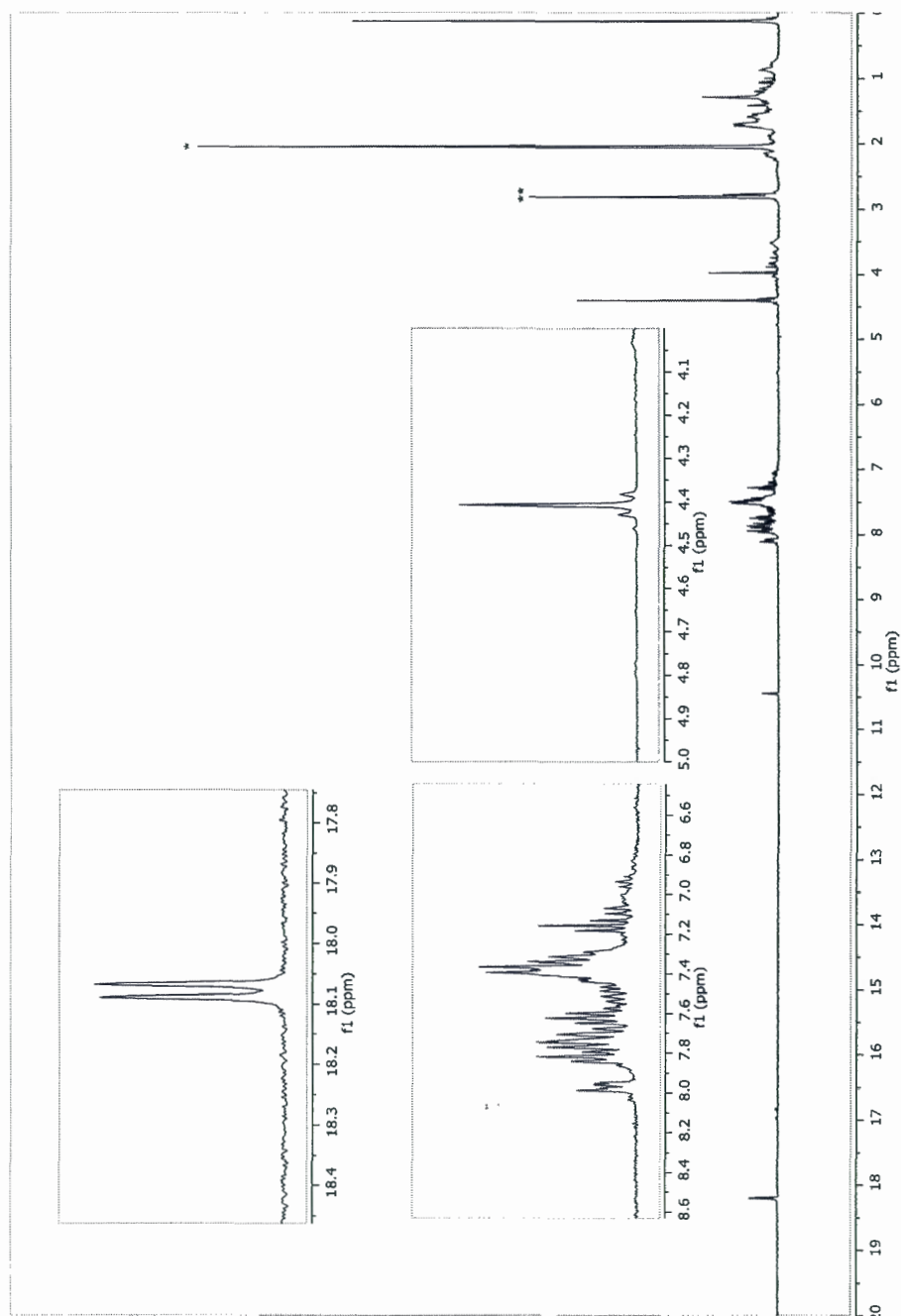


Figure 3.9 ^1H NMR spectrum of catalyst 2b in $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$

(* : solvent, ** : water in solvent)

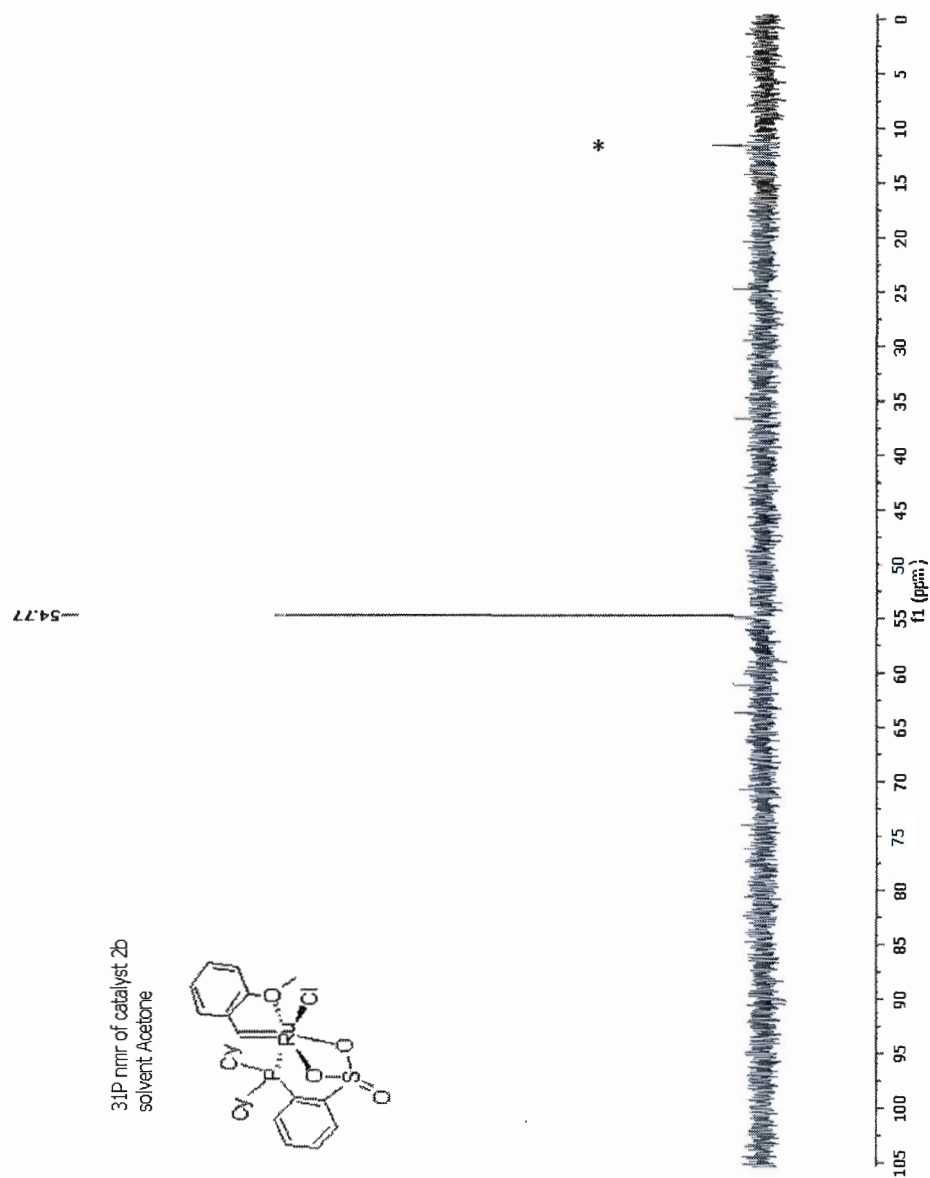


Figure 3.10 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 2b in acetone (* = trace of ligand 0b oxide)

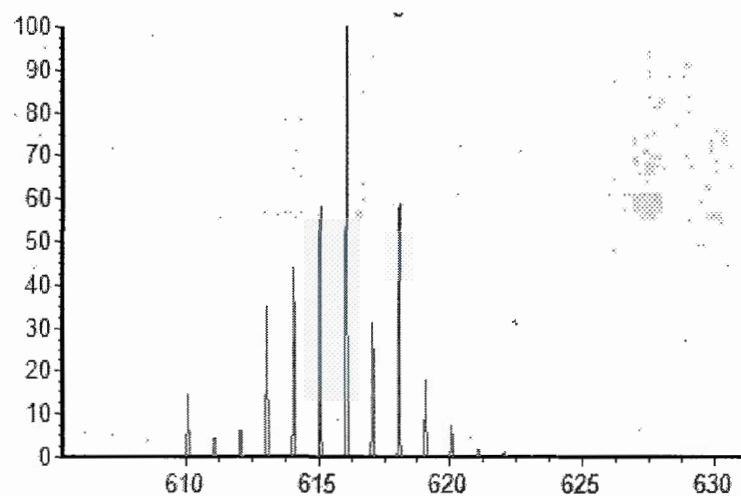
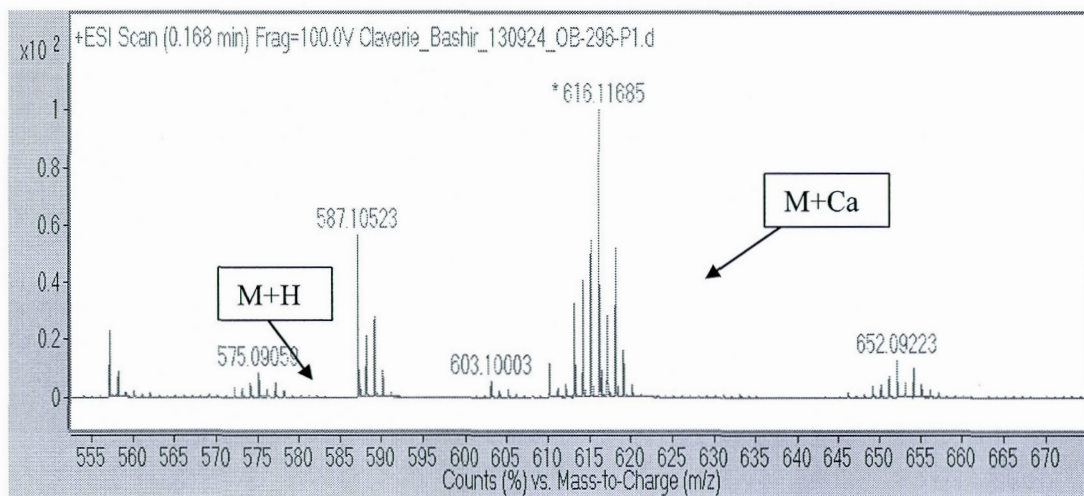


Figure 3.11 Mass spectrum of catalyst 2b (zoom on the parent peak). Top: experimental, bottom: simulated

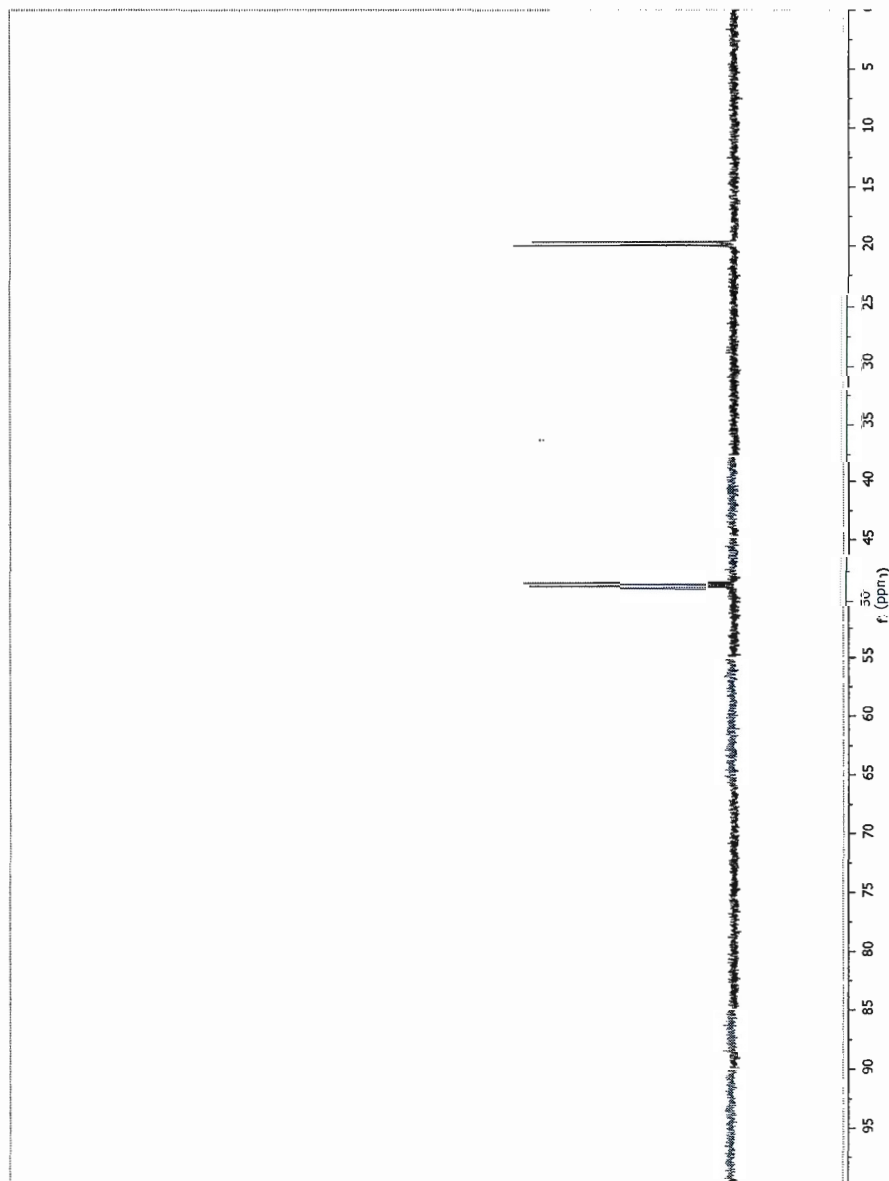


Figure 3.12 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 3a in CDCl_3

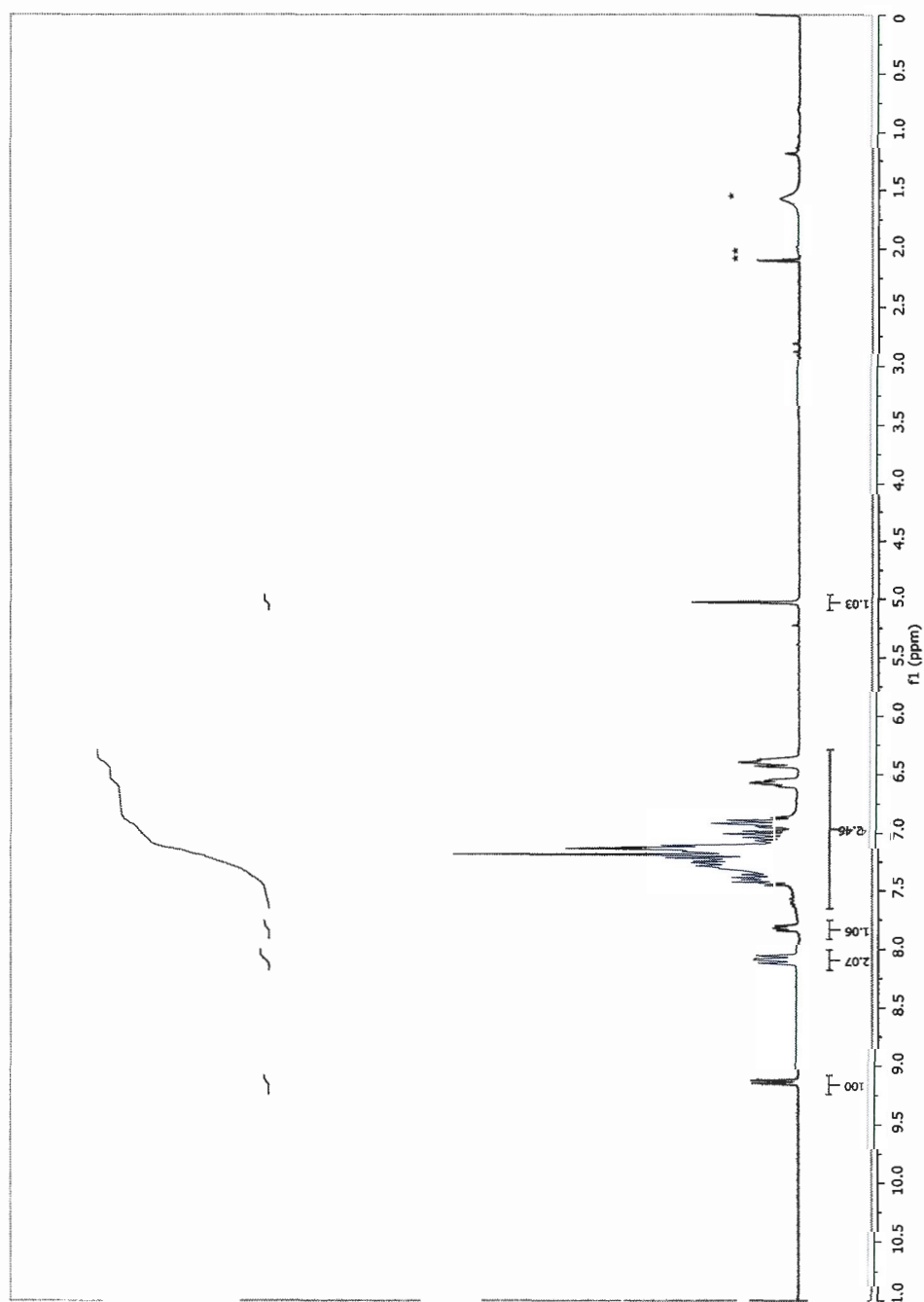


Figure 3.13 ^1H NMR spectrum of catalyst 3a in CDCl_3

* = water, ** = acetone

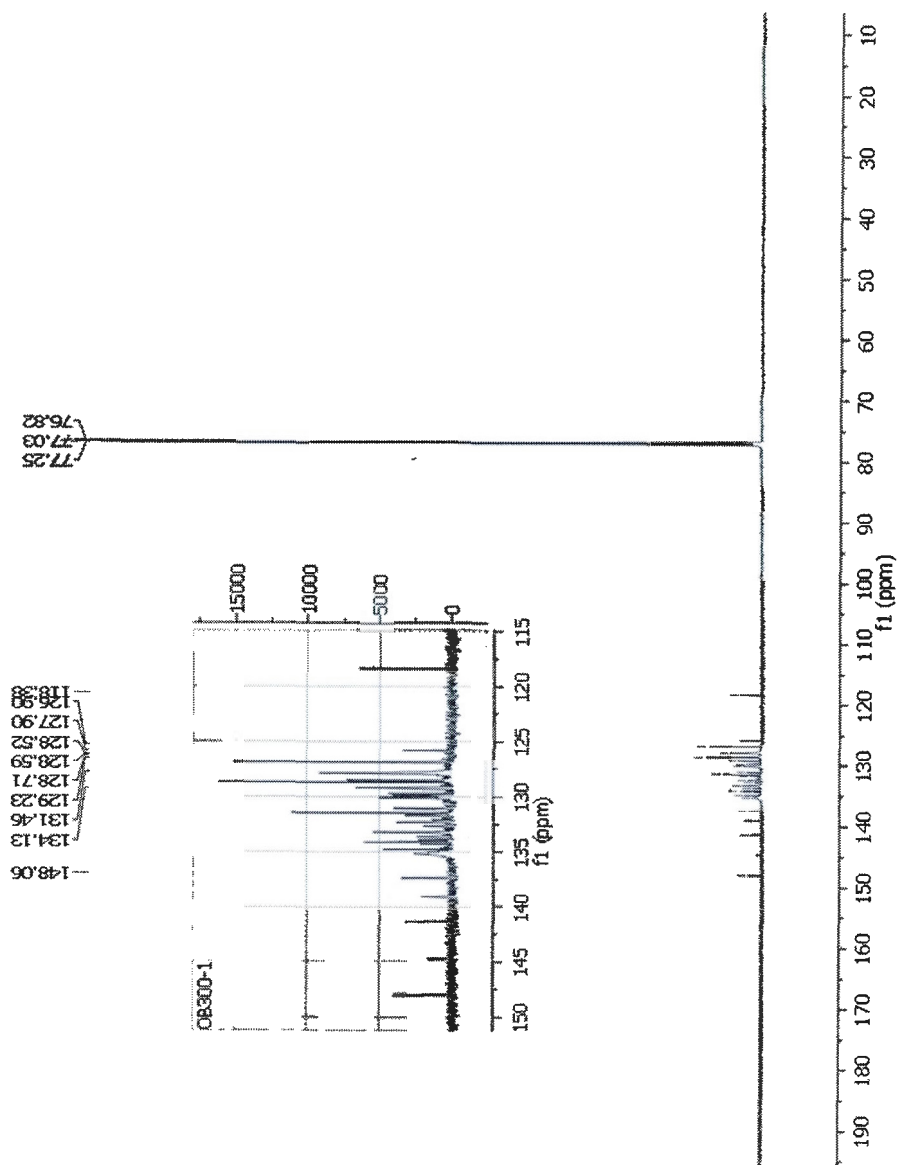


Figure 3.14 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 3a in CDCl_3

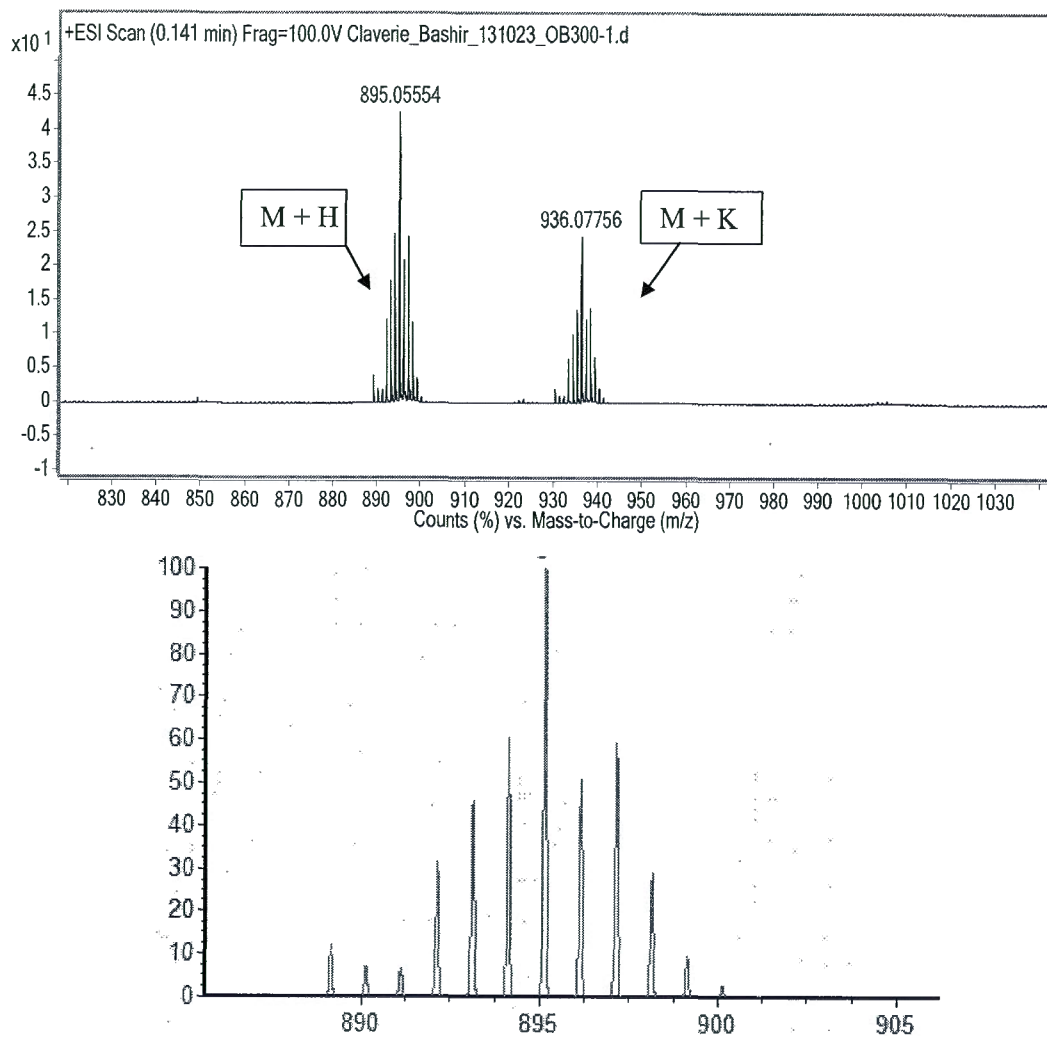


Figure 3.15 Mass spectrum of catalyst 3a (zoom on the parent peak). Top: experimental, bottom: simulated



S/N is very low because of the exchange process (near coalescence), see Figure S28

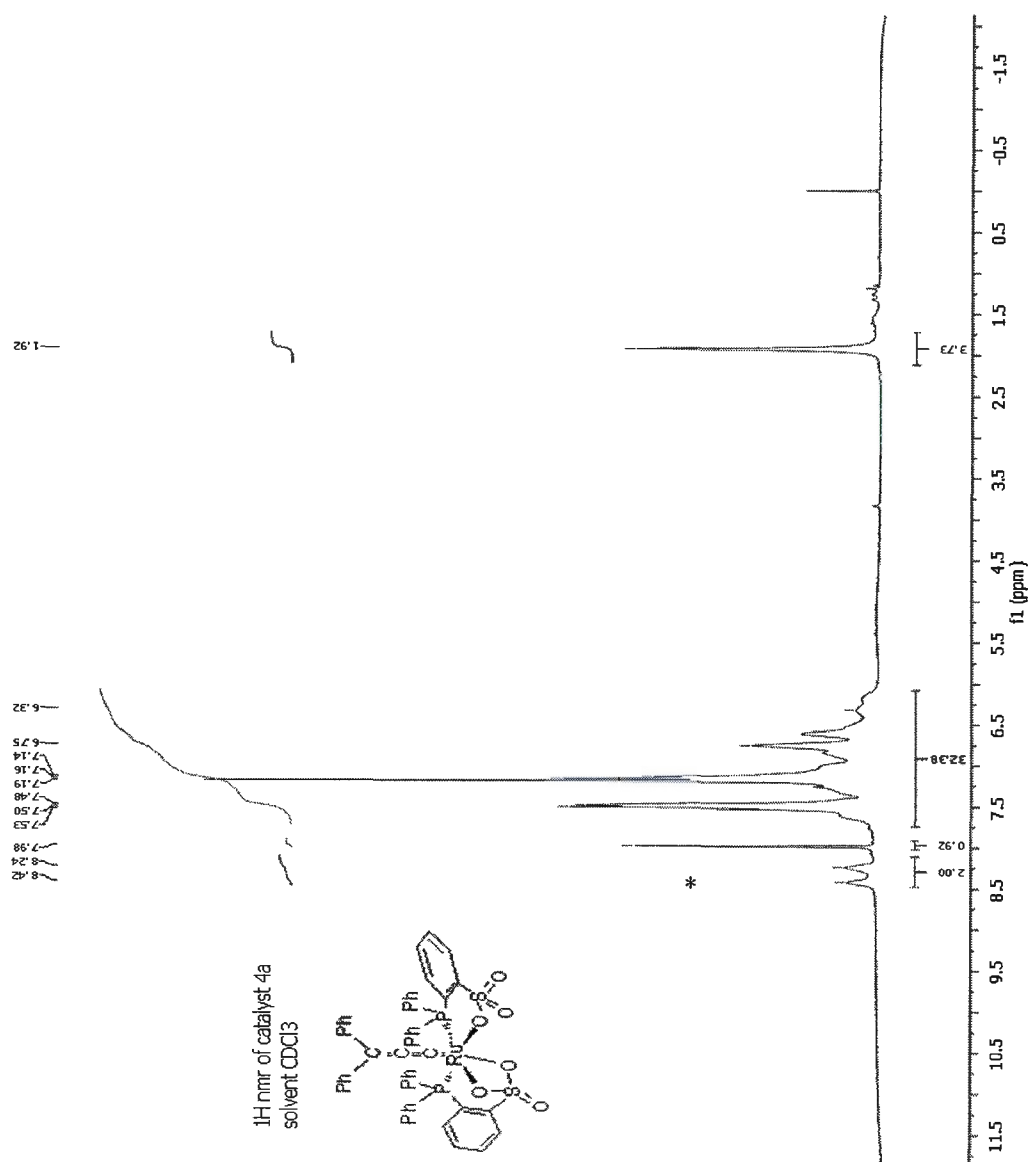


Figure 3.17 ¹H NMR spectrum of catalyst 4a in CDCl₃

(* = acetone)

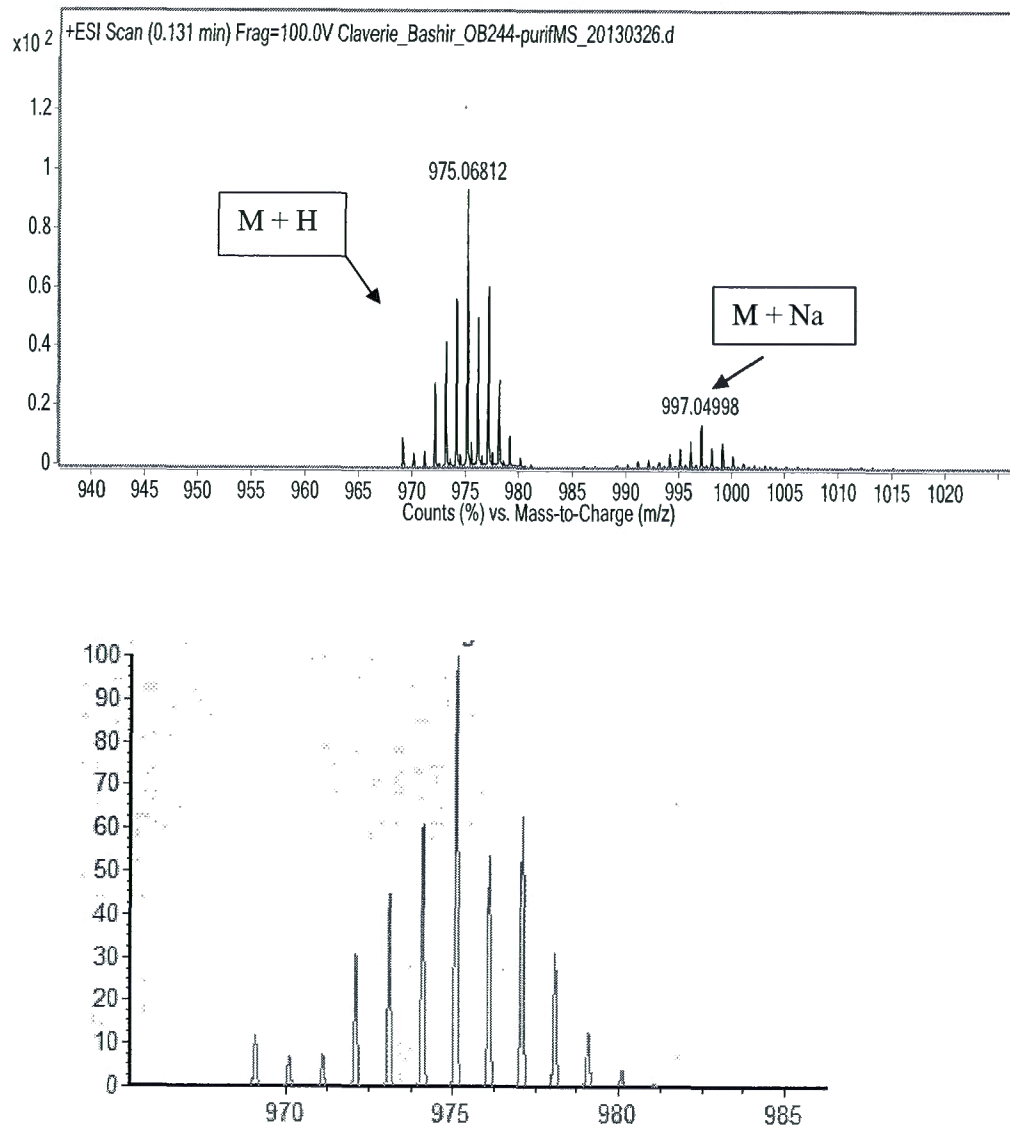


Figure 3.18 Mass spectrum of catalyst 4a (zoom on the parent peak). Top: experimental, bottom: simulated.

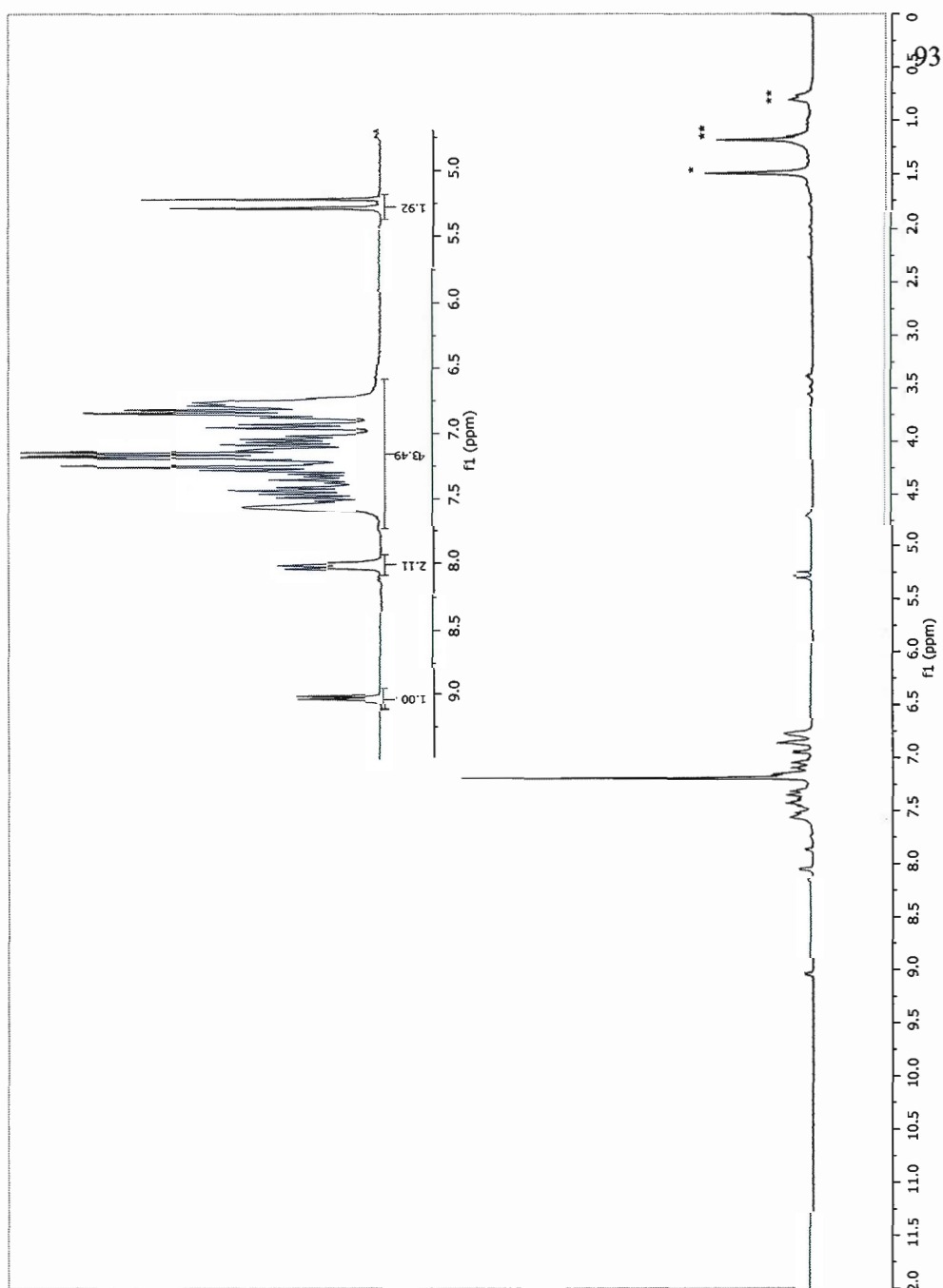


Figure 3.19 ^1H NMR spectrum of catalyst 5a in CDCl_3

(* = water, ** = impurities)

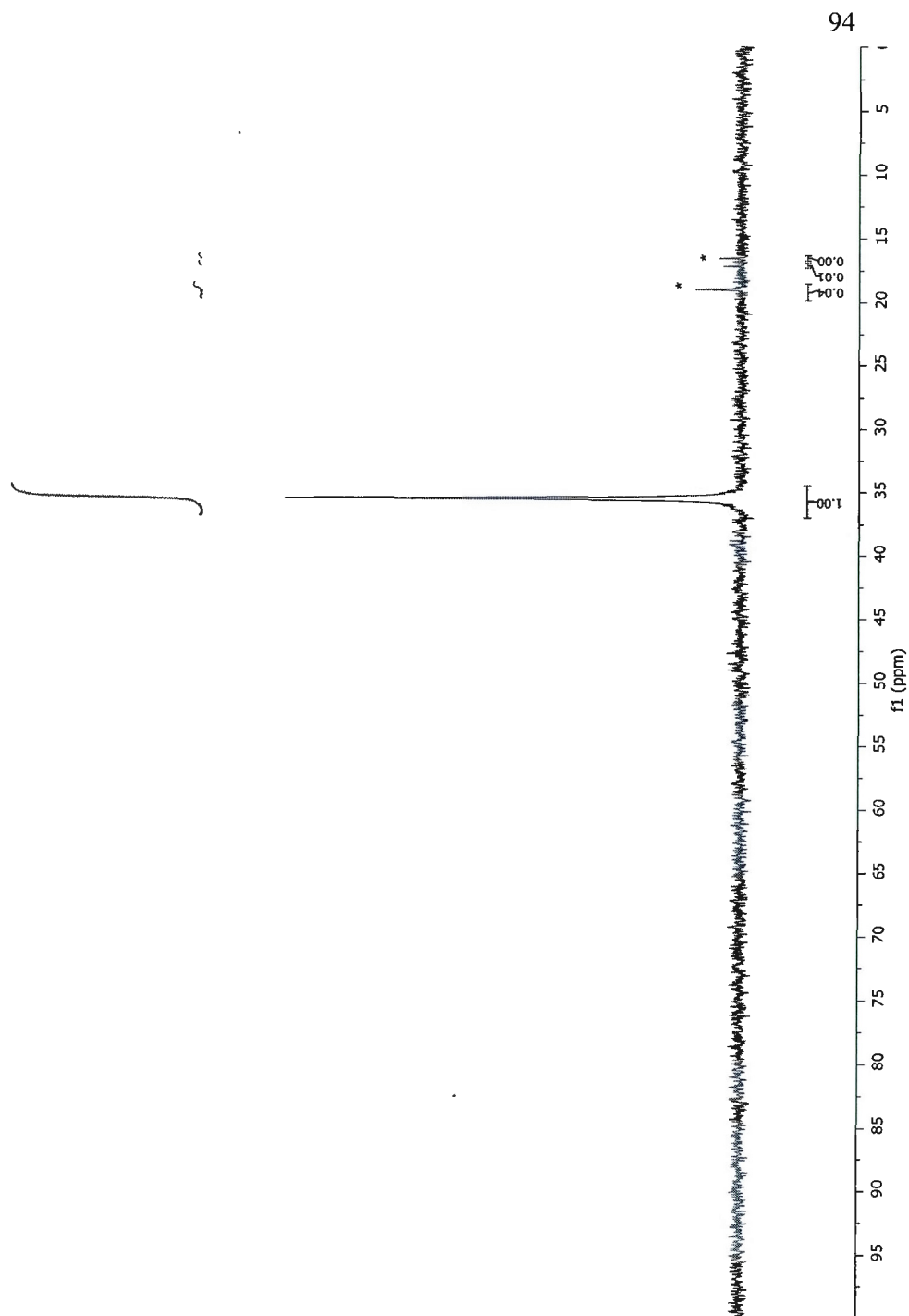


Figure 3.20 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 5a in CDCl_3 ; * = impurities

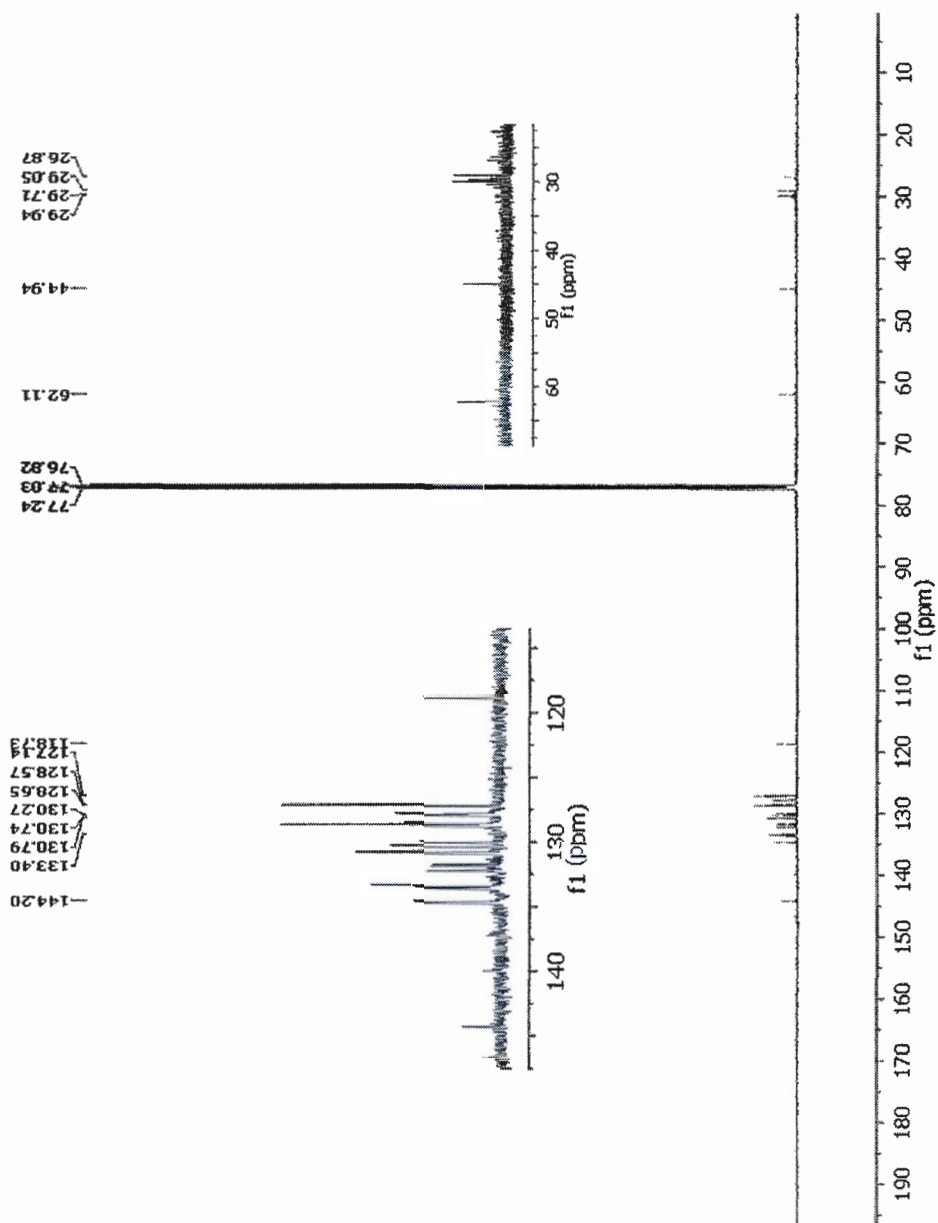


Figure 3.21 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 5a in CDCl_3

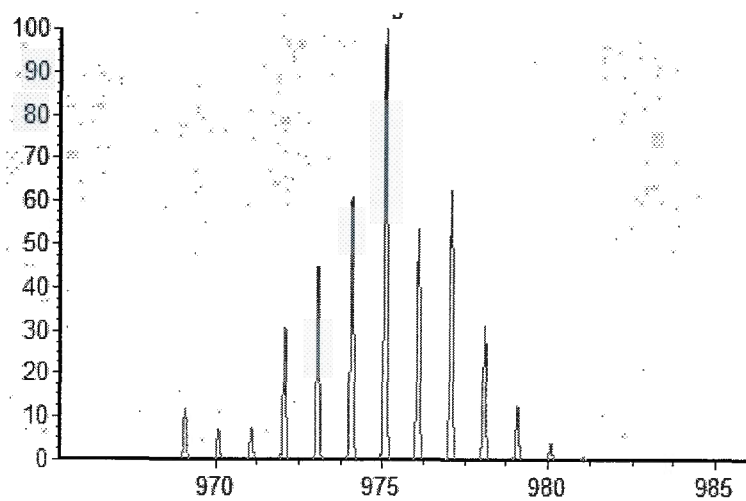
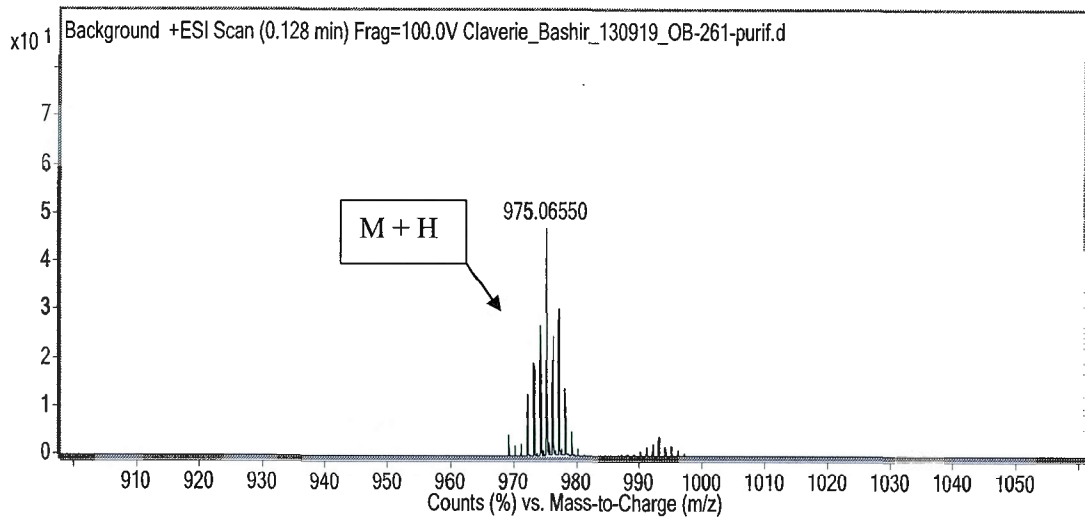


Figure 3. 22 Mass spectrum of catalyst 5a (zoom on the parent peak).
Top:experimental, bottom: simulated

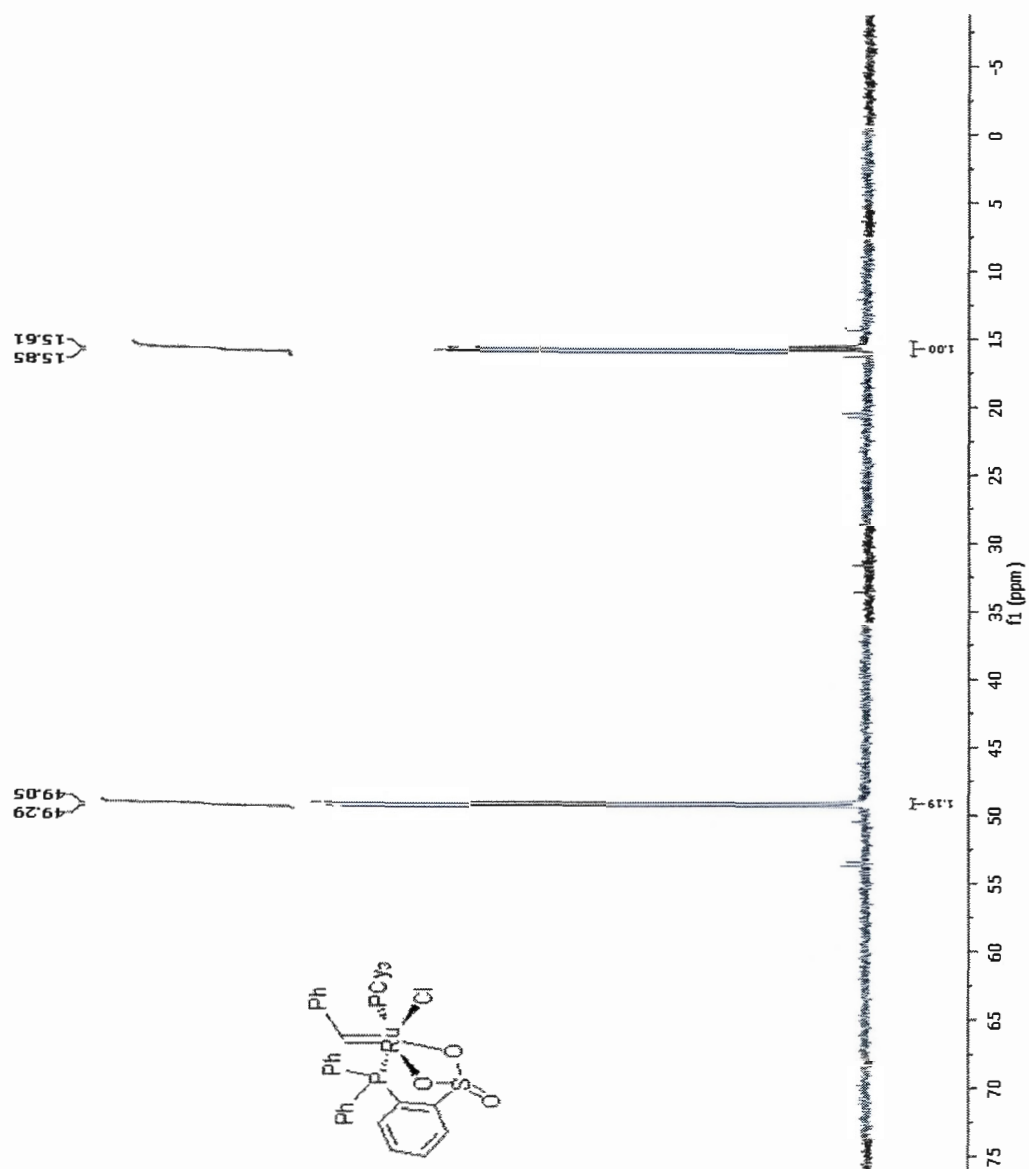


Figure 3.23 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 9a in CDCl_3

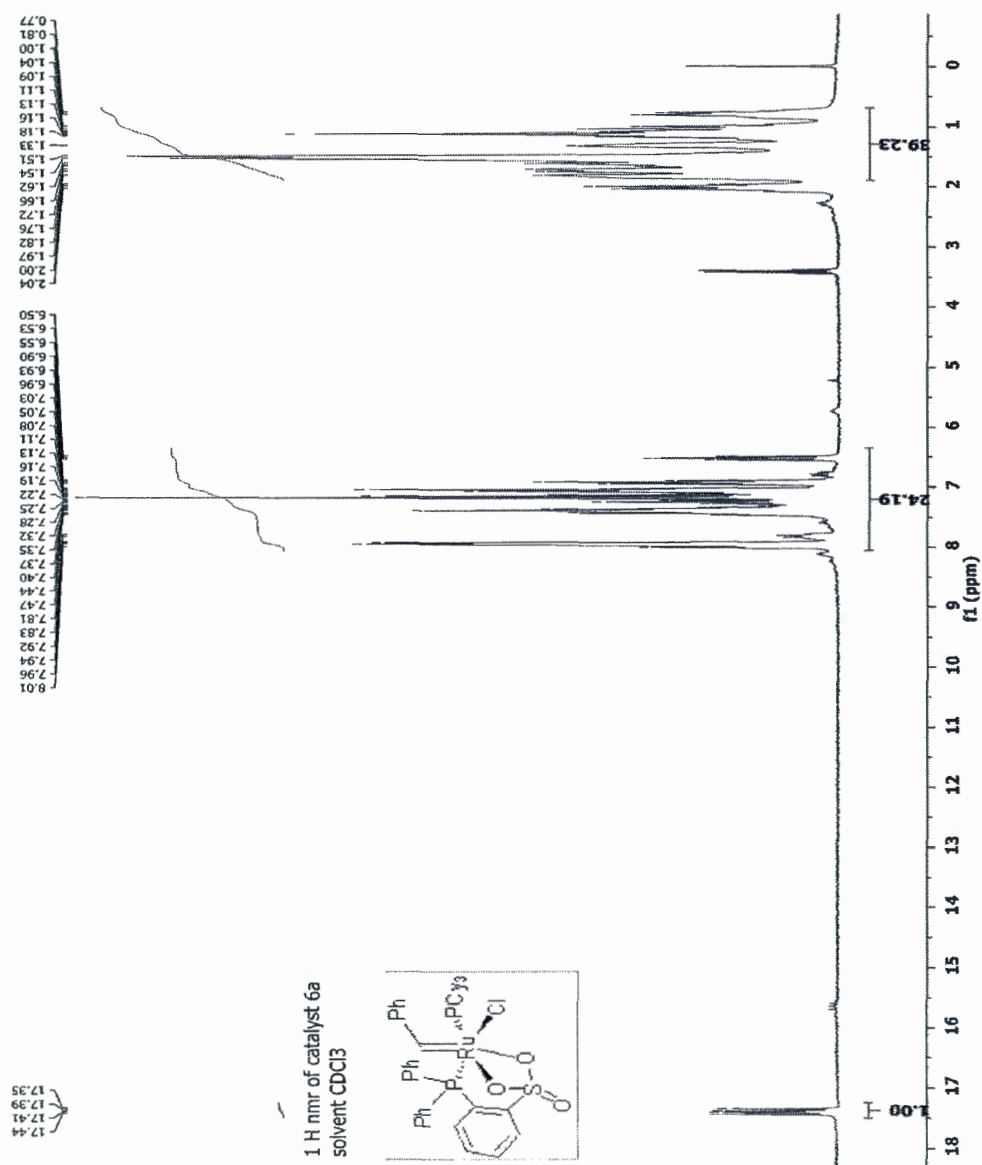


Figure 3. 24 ¹H NMR spectrum of catalyst 9a in CDCl₃

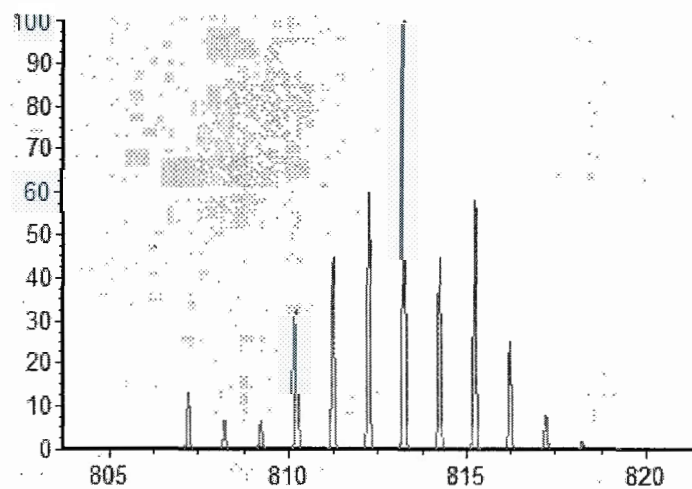
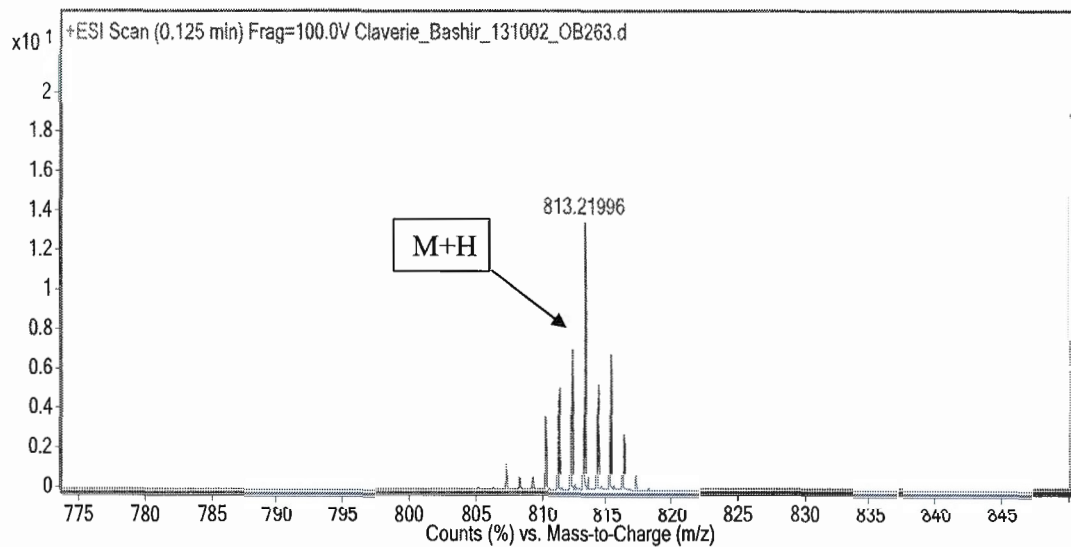


Figure 3.25 Mass spectrum of catalyst 9a (zoom on the parent peak). Top: experimental, bottom: simulated

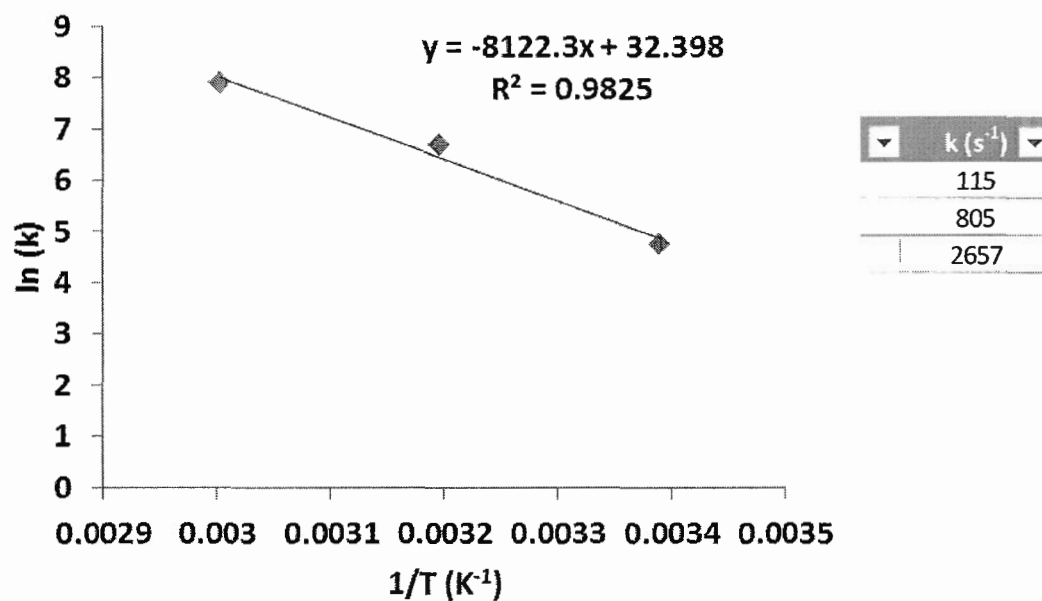


Figure 3.26 Arrhenius graph for the interconversion rate (catalyst 4a in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$)

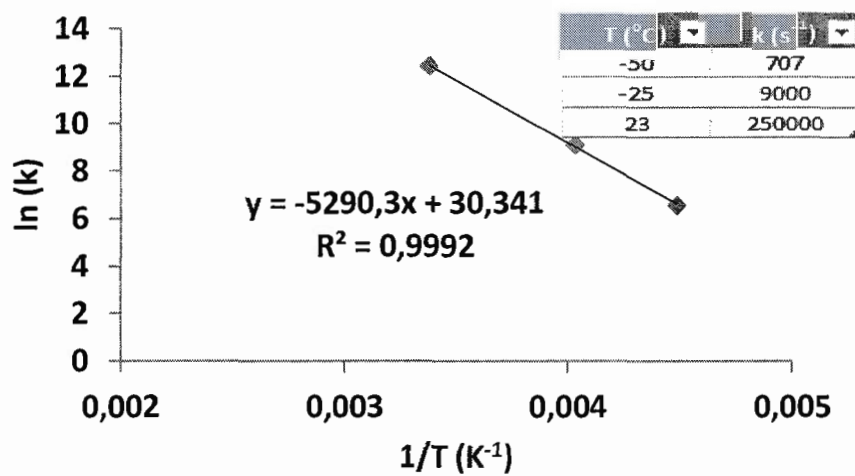


Figure 3.27 Arrhenius graph for the interconversion rate (catalyst 5a in CDCl_3)

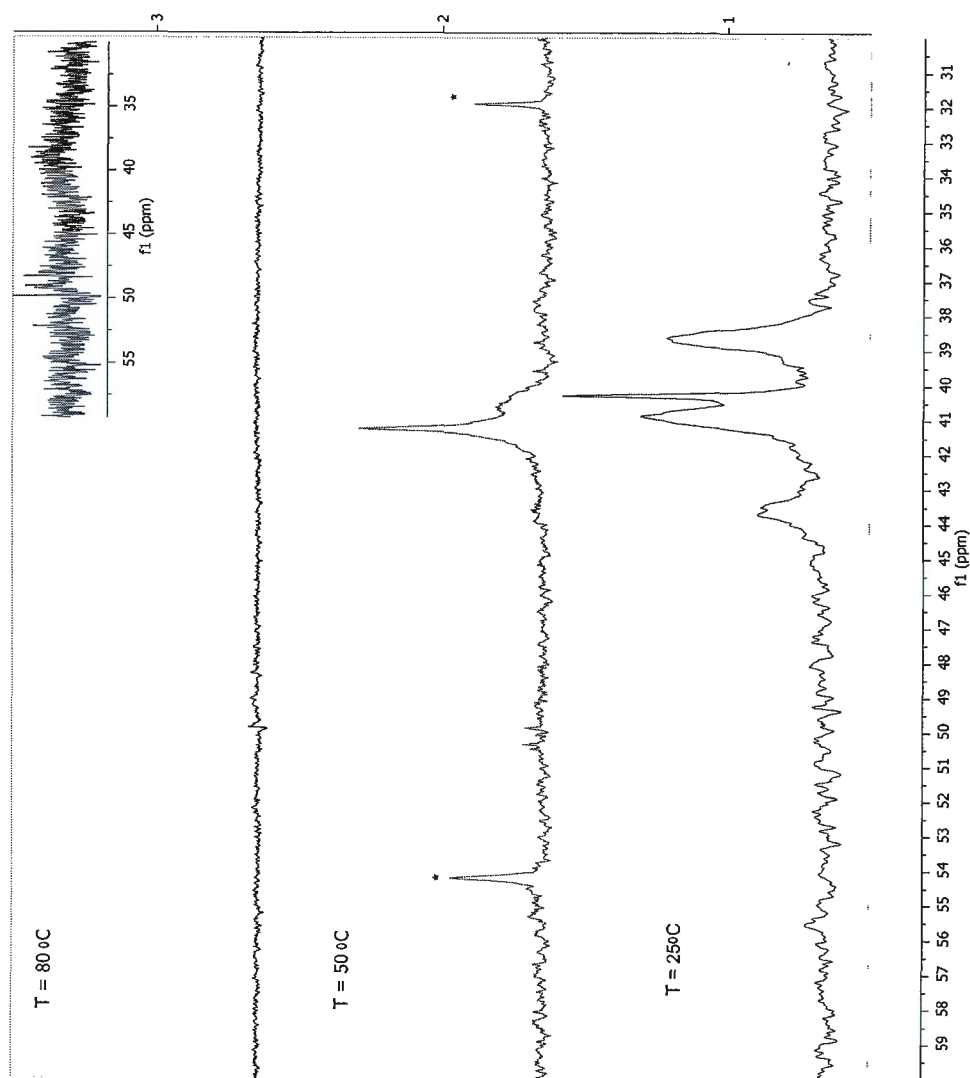


Figure 3.28 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 4a at various temperatures in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$

The experiment was realized by taking a spectrum at 25 °C, then by heating at 80 °C, and cooling the sample back to room temperature. Coalescence occurs at 80 °C (inset : presence of a very broad peak at 42 ppm, corresponding to a coalesced peak). At elevated temperature, decomposition of 4a was observed, as shown by the presence of additional resonances (marked with a star).

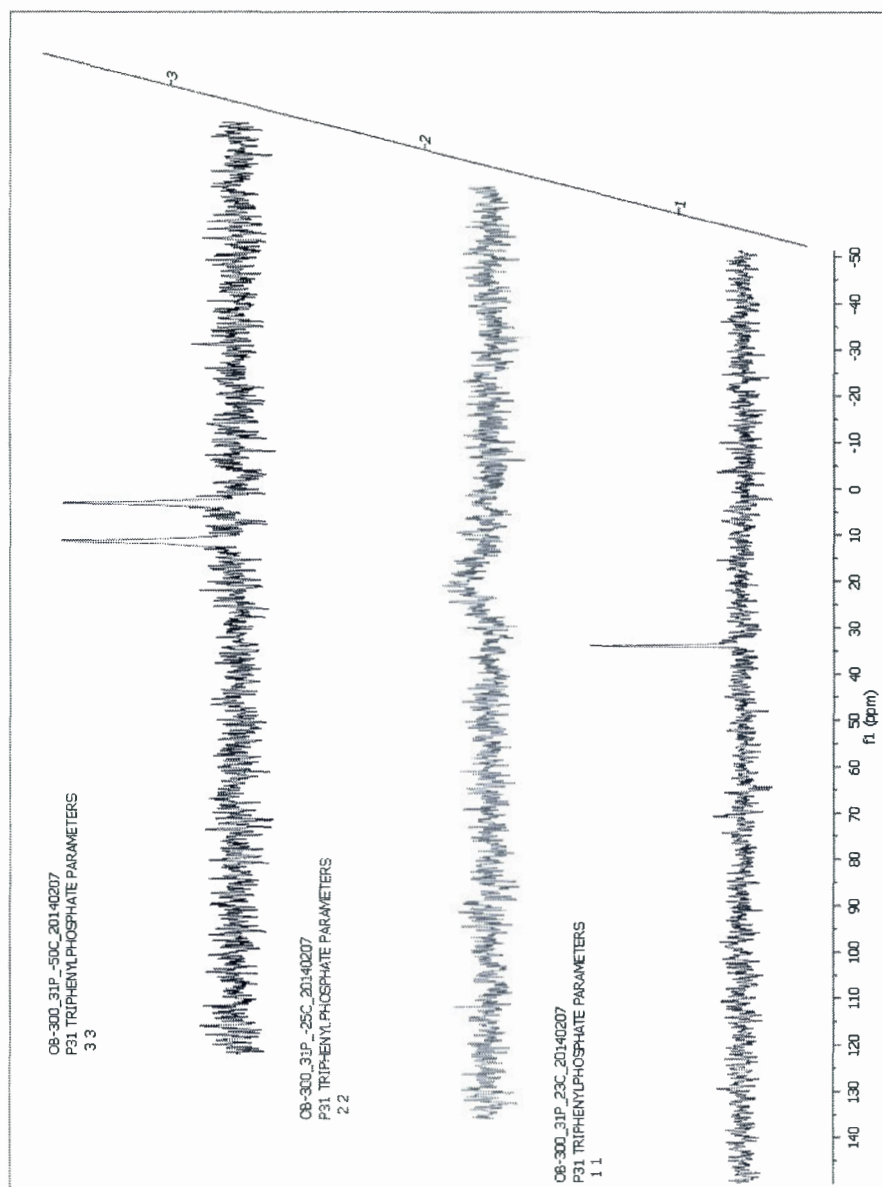


Figure 3.29 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of catalyst 5a at various temperatures in CDCl_3

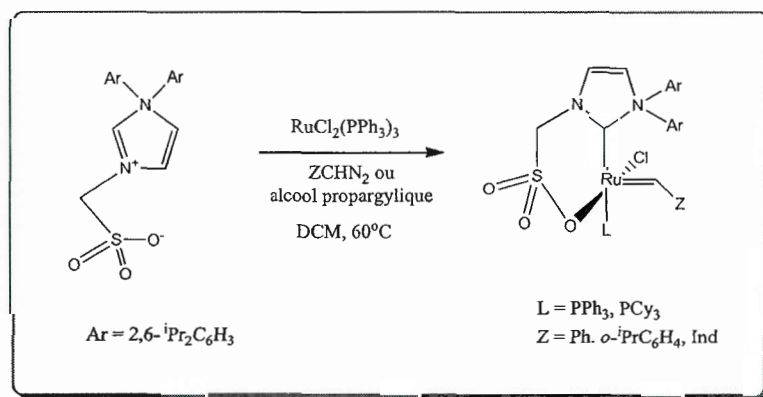
[Cette page a été laissée intentionnellement blanche]

CONCLUSION ET DISCUSSION GÉNÉRALE

Au cours de ce projet, nous avons synthétisé des catalyseurs de métathèse totalement inédits, qui sont basés sur des ligands phosphines sulfonates. Nous avons synthétisé des catalyseurs de type Grubbs (**1a-1c**), des catalyseurs de type Hoveyda-Grubbs (**2a-2c**) et des catalyseurs indénylidènes (**3a**). De plus, nous avons présenté des complexes allénylidènes et indénylidènes basés sur des bischélates de phosphine sulfonate.

Plusieurs points remarquables méritent d'être mentionnés. Tout d'abord, la présence du groupement sulfonate rend ces catalyseurs beaucoup plus actifs que leurs analogues chlorés. Ainsi le catalyseur **1b** a une activité qui se rapproche d'un catalyseur de Grubbs de 2nde génération. Cela nous incite à penser qu'il faudrait prochainement évaluer la préparation de catalyseurs de métathèse à partir de NHC sulfonates. Quelques uns de ces NHC ont été préparés, citons par exemple les travaux de Nozaki¹⁴¹ et ceux de Peris¹⁴².

La figure ci-dessous présente quelques pistes de synthèse de catalyseurs ayant des NHC sulfonates.



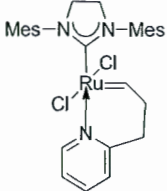
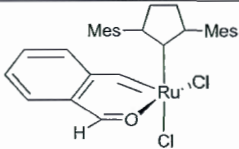
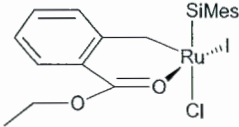
D'autre part, nous avons remarqué que les catalyseurs que nous avons préparé sont des catalyseurs à 18 électrons, alors que les catalyseurs usuels ont 16 électrons. Il a été prédit que les métallacyclobutanes à 16 électrons ont tendance à effectuer des rétrocycloadditions [2+2] pour redonner des alkyldènes, alors que les métallacyclobutanes à 18 électrons, qui sont plus riches, ont tendance à se réduire, avec formation d'un cyclopropane, ce qui n'a pas été observé dans notre cas.

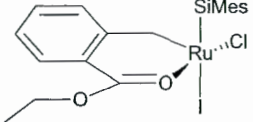
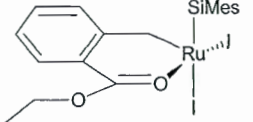
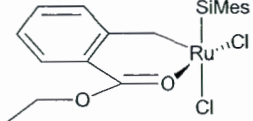
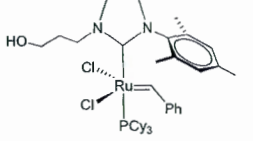
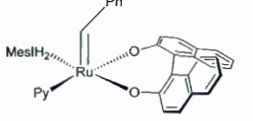
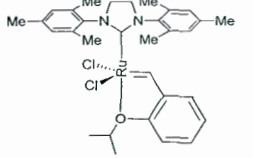
Enfin, lors de la préparation de ces catalyseurs, nous avons espéré que ceux-ci favorisent une sélectivité *Z*. Malheureusement ce n'est pas le cas. Ceci est étonnant, car la majorité, si ce n'est tous les catalyseurs de métathèse Ru contenant un ligand L-X chélatant donnent une sélectivité *Z*, au moins légère. Pourquoi le notre est-il différent? Une piste de travail est la présence d'un mécanisme de pseudo rotation de Berry généré par le sulfonate qui ainsi rééquilibre le métallacyclobutane d'une forme *cis* vers une forme *trans*. Evidemment, il s'agit d'une hypothèse encore très préliminaire et qui devra être investiguée au moyen de calculs de DFT.

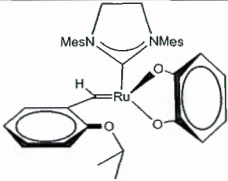
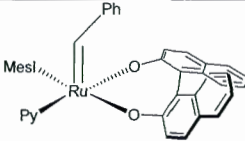
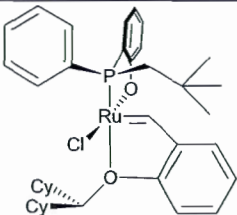
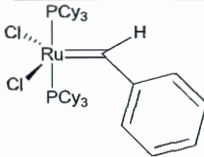
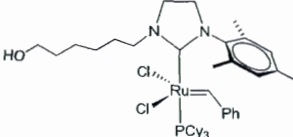
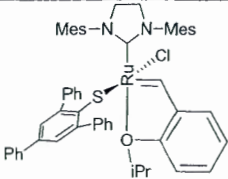
Clairement, nous voyons que notre travail préliminaire ouvre la porte vers de nombreuses études passionnantes sur la chimie du ligand sulfonate pour la préparation de catalyseurs de métathèse des oléfines.

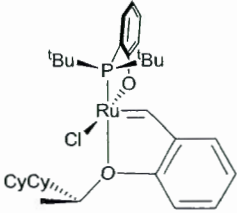
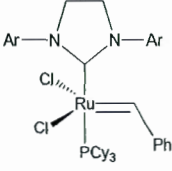
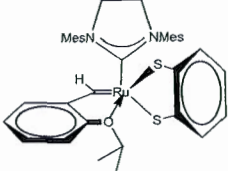
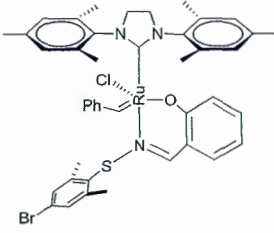
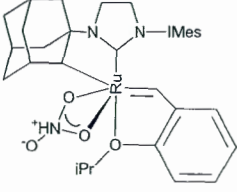
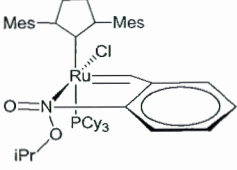
APPENDICE A

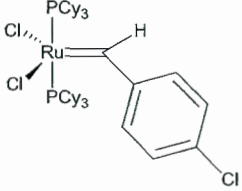
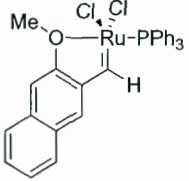
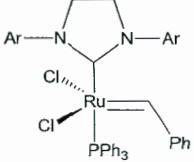
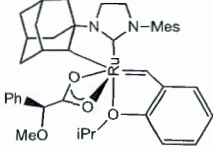
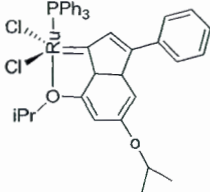
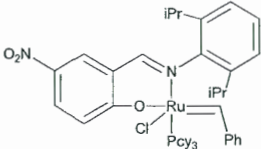
Survey of bond lengths for Ru=CHPh complexes**Tableau 2.1** Catalysts that are active in either ring-opening metathesis catalysis or ring-closing metathesis

Complex	d(Ru=C)	d(Ru-Cl) _{avg}	d(Ru-P) _{avg}	Ref
	1.818	2.397		1
	1.819	2.365		2
	1.82	X1:I=2.65 1 X2:Cl=2.3 5		3

	1.823	X1:I=2.36 6 X2:Cl=2.6 60		3
	1.823	X1:I=2.67 1 X2:I=2.69 8		3
	1.824	X1:Cl=2.3 63 X2:Cl=2.3 44		3
	1.825	2.420		4
	1.827			5
	1.828	2.339		6

	1.828			7
	1.830			5
	1.831	2.344	2.210	8
	1.833	2.398	2.422	9
	1.834	2.415		4
	1.834	2.3948		10

	1.835	2.235	2.247	8
	1.835	2.395	2.424	11
	1.838			7
	1.838	2.0530		12
	1.838			13
	1.838		2.414	14

	1.839	2.397	2.416	9
	1.841	2.332	2.267	15
	1.847	2.387	2.404	16
	1.848			17
	1.849	2.302 2.312	2.223	18
	1.850	2.382	2.345	19

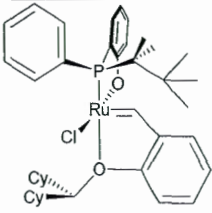
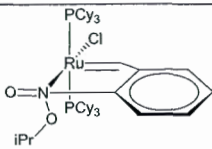
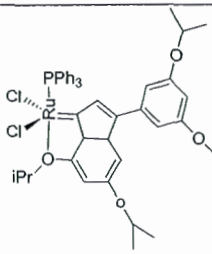
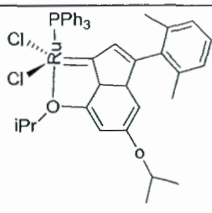
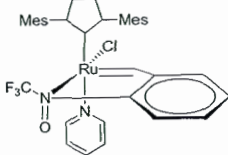
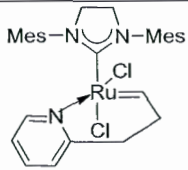
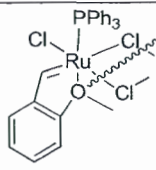
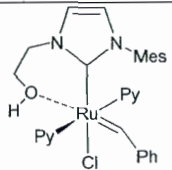
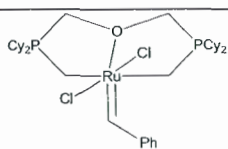
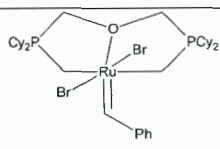
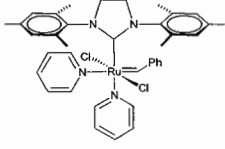
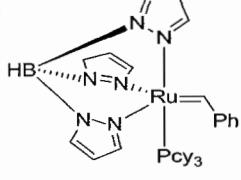
	1.851	2.232	2.232	⁸
	1.851	2.413	2.409	¹⁴
	1.854	2.3177 2.3058	2.2304	¹⁸
	1.854	2.2995 2.3054	2.2285	¹⁸

Figure 3.1 Catalysts that are inactive in either ring-opening metathesis catalysis or ring-closing metathesis

Complex	d(Ru=C)	dRu-Cl) _{avg}	d(Ru-P) _{avg}	Ref
<i>Highly electron rich catalysts</i>				

	1.811	2.380		14
	1.811	2.394		1
$(H_2IMes)(IMes)(Cl)_2Ru=CHPh$	1.819	2.381		20
<i>18 e- complexes</i>				
	1.859		2.348	21
	1.861	2.377	2.243	15
	1.866	2.477		4
	1.866	2.414	2.3715	22
	1.870	2.5515	2.38	22

	1.873 ^a	2.408		23
	1.878		2.3822	24

- a. This catalyst is known to rapidly initiate the polymerization by loss of two pyridine ligands – thus it is not an active catalyst under its 18e⁻ form.

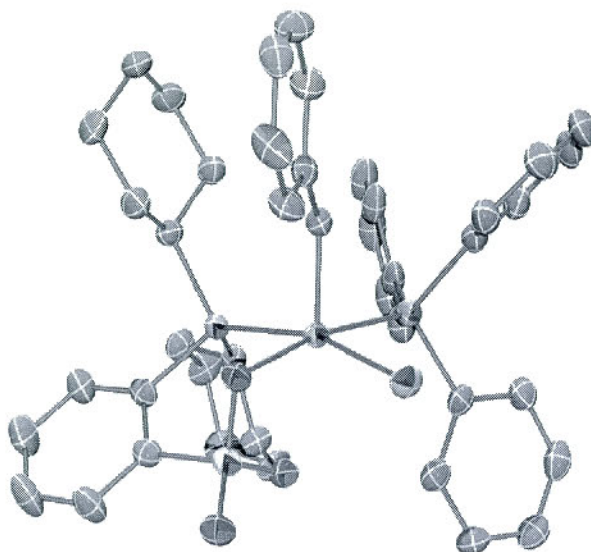
BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE

- (1) Ung, T.; Hejl, A.; Grubbs, R. H.; Schrodi, Y. *Organometallics*. **2004**, *23*, 5399–5401.
- (2) Slugovc, C.; Perner, B.; Stelzer, F.; Mereiter, K. *Organometallics*. **2004**, *23*, 3622–3626.
- (3) Pump, E.; Fischer, R. C.; Slugovc, C. *Organometallics*. **2012**, *31*, 6972–6979.
- (4) Prühs, S.; Lehmann, C. W.; Fürstner, A. *Organometallics*. **2004**, *23*, 280–287.
- (5) Blacquiere, J. M.; McDonald, R.; Fogg, D. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3807–3810.
- (6) Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168–8179.
- (7) Khan, R. K. M.; Torker, S.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10258–10261.
- (8) Torker, S.; Muller, A.; Sigrist, R.; Chen, P. *Organometallics*. **2010**, *29*, 2735–2751.
- (9) Schwab, P.; France, M. B.; Ziller, J. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039–2041.
- (10) Occhipinti, G.; Hansen, F. R.; Törnroos, K. W.; Jensen, V. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3331–3334.
- (11) Love, J. A.; Sanford, M. S.; Day, M. W.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10103–10109.
- (12) Binder, J. B.; Guzei, I. A.; Raines, R. T. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 395–404.
- (13) Keitz, B. K.; Endo, K.; Patel, P. R.; Herbert, M. B.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 693–699.

- (14) Pietraszuk, C.; Rogalski, S.; Powała, B.; Miętkiewski, M.; Kubicki, M.; Spólnik, G.; Danikiewicz, W.; Woźniak, K.; Pazio, A.; Szadkowska, A.; Kozłowska, A.; Grela, K. *Chemistry*. **2012**, *18*, 6465–6469.
- (15) Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. A.; Bonitatebus, P. J.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791–799.
- (16) Love, J. A.; Sanford, M. S.; Day, M. W.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10103–10109.
- (17) Hartung, J.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10183–10185.
- (18) Kabro, A.; Ghattas, G.; Roisnel, T.; Fischmeister, C.; Bruneau, C. *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 3695–3700.
- (19) Chang, S.; Jones, L.; Wang, C.; Henling, L. M.; Grubbs, R. H. *Organometallics*. **1998**, *17*, 3460–3465.
- (20) Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Sanford, M. S.; Wilhelm, T. E.; Scholl, M.; Choi, T.-L.; Ding, S.; Day, M. W.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2546–2558.
- (21) Buchowicz, W.; Mol, J. C.; Lutz, M.; Spek, A. L. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 205–210.
- (22) Boone, M. P.; Brown, C. C.; Ancelet, T. a.; Stephan, D. W. *Organometallics*. **2010**, *29*, 4369–4374.
- (23) Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. *Organometallics*. **2001**, *20*, 5314–5318.
- (24) Sanford, M. S.; Henling, L. M.; Grubbs, R. H. *Organometallics*. **1998**, *17*, 5384–5389.

APPENDICE B

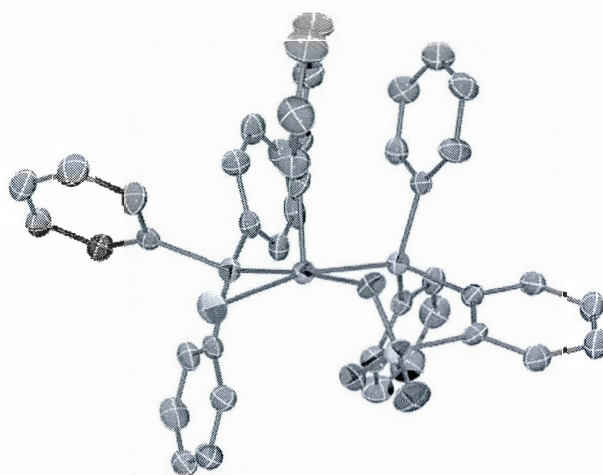
STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPLEXES, LONGUEURS
ET ANGLES DE LIAISONS IMPORTANTES.

Catalyseur **1b** :

Crystal Data

$C_{43}H_{47}ClO_3P_2RuS$	$F_{000} = 1744$
$Mr = 842.33$	$D_x = 1.418 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 11.0027 (13) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation
$b = 18.219 (2) \text{ \AA}$	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$c = 20.224 (2) \text{ \AA}$	
$\alpha = 90^\circ$	$\mu = 0.64 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 103.296 (2)^\circ$	$T = 200 (2) \text{ K}$
$\gamma = 90^\circ$	
$V = 3945.5 (8) \text{ \AA}^3$	$0.14 \times 0.12 \times 0.04 \text{ mm}$
$Z = 4$	

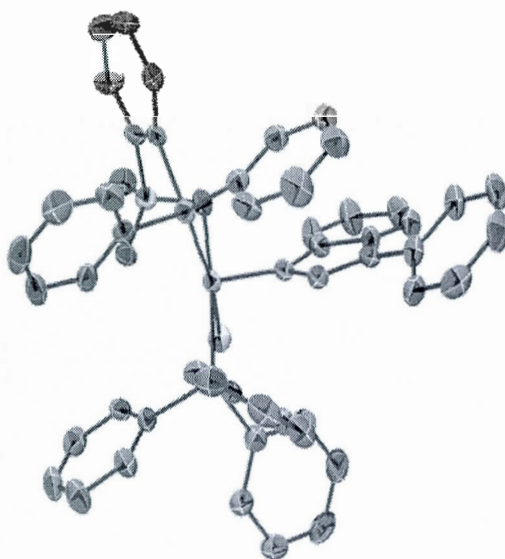
Catalyseur 1a :



Crystal Data

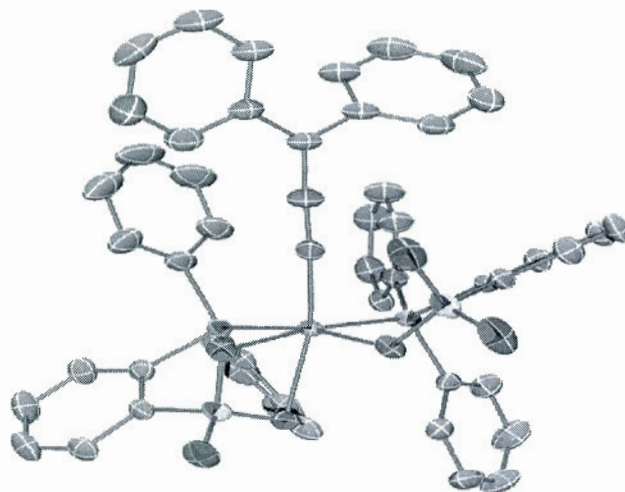
$C_{44}H_{37}Cl_3O_3P_2RuS$	F000 = 1864
Mr = 915.16	Mo K α radiation
	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 19.161 (3) \text{ \AA}$	$\mu = 0.76 \text{ mm}^{-1}$
$b = 10.5861 (18) \text{ \AA}$	T = 200 (2) K
$c = 21.331 (4) \text{ \AA}$	$0.18 \times 0.07 \times 0.06 \text{ mm}$
$\alpha = 90^\circ$	$V = 4036.9 (12) \text{ \AA}^3$
$\beta = 111.093 (3)^\circ$	Z = 4
$\gamma = 90^\circ$	

Catalyseur 3a :



Crystal data

$C_{53}H_{44}ClO_3.50P_2RuS$	$D_x = 1.455 \text{ Mg m}^{-3}$
$Mr = 967.40$	Mo $K\alpha$ radiation
	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Orthorhombic, $Pbca$	Cell parameters from
	2934 reflections
$a = 21.766 (3) \text{ \AA}$	$\theta = 2.2\text{--}21.2^\circ$
$b = 18.131 (3) \text{ \AA}$	$\mu = 0.58 \text{ mm}^{-1}$
$c = 22.381 (4) \text{ \AA}$	$T = 200 (2) \text{ K}$
$V = 8832 (2) \text{ \AA}^3$	Plate, red
$Z = 8$	$0.29 \times 0.20 \times 0.08 \text{ mm}$
$F_{000} = 3976$	

Catalyseur **4a** :

Crystal Data

$C_{51}H_{38}O_6P_2RuS_2$	$F_{000} = 498$
$Mr = 973.94$	$D_x = 1.494 \text{ Mg m}^{-3}$
Triclinic, P1	Mo $K\alpha$ radiation
	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 10.3632 (8) \text{ \AA}$	Cell parameters from 7993 reflections
$b = 11.2217 (9) \text{ \AA}$	$\theta = 2.2\text{--}27.4^\circ$
$c = 11.5003 (9) \text{ \AA}$	$\mu = 0.59 \text{ mm}^{-1}$
$\alpha = 117.7440 (10)^\circ$	$T = 250 (2) \text{ K}$
$\beta = 107.5880 (10)^\circ$	Block, red
$\gamma = 95.6220 (10)^\circ$	$0.33 \times 0.22 \times 0.15 \text{ mm}$
$V = 1082.24 (15) \text{ \AA}^3$	$Z = 1$

Tableau 2.2 Longueurs de liaisons et angles importantes des cristaux.

	1a	1b	3a	4a
Bond Lengths (Å)				
Ru-C	1.869	1.873	1.884	1.855
Ru-P1	2.338	2.413	2.371	2.318
Ru-P2	2.295	2.308	2.305	2.258
Ru-Cl	2.380	2.369	2.370	-
Ru-O1	2.226	2.221	2.232	2.237
Ru-O2	2.407	2.362	2.403	2.264
Ru-O4	-	-	-	2.105
S-O1	1.490	1.489	1.485	1.483
S-O2	1.486	1.477	1.481	1.487
S-O3	1.433	1.434	1.435	1.428
Cl-C2	-	-	-	1.253
C2-C3	-	-	-	1.352
Bond Angles (°)				
P1-Ru-P2	97.44	103.69	100.28	99.86
C-Ru-P1	86.91	94.01	93.42	-
O1-Ru-P2	172.43	167.90	167.61	-
O2-Ru-C	155.55	163.81	157.10	163.91
P1-Ru-O1	-	-	-	87.37
Cl-Ru-O1	-	-	-	85.66
Cl-Ru-O1	-	-	-	100.18